

A horizontal color scale representing the pH range from 6 to 13. The background is divided into vertical bands of color: orange for 6, yellow for 7, green for 8, light blue for 9, and dark blue for 10, 11, 12, and 13. The numbers 6 through 13 are printed in large, semi-transparent font over their respective color bands. The colors transition smoothly from orange to yellow, then to green, and finally to various shades of blue.

6 7 8 9 10 11 12 13

Informacje na temat pomiaru pH



Informacje na temat pomiaru pH

Matthias Kremer

Uwaga

Niniejsza publikacja została stworzona zgodnie z najlepszą wiedzą i przekonaniem. Nie ponosimy odpowiedzialności za ewentualne błędy. Ostatecznym źródłem informacji jest zawsze instrukcja obsługi danego urządzenia.

Przedmowa

Wartość pH jest najczęściej stosowaną zmienną procesową. Wartość pH ma ogromne znaczenie w analizie wody i środowiska oraz w niemal wszystkich gałęziach przemysłu. Od takich parametrów jak wartość pH zależy, czy ser w mleczarni jest odpowiedniej jakości, czy woda w sieci wodociągowej powoduje uszkodzenia korozyjne, czy też opad w oczyszczalni ścieków z procesu galwanizacji zachodzi w optymalnym punkcie.

W niniejszej publikacji technicznej przedstawiono podstawowe zależności elektrochemiczne i typowe zastosowania w ogólnej, łatwej do zrozumienia formie. Dodatkowo przedstawiono informacje na temat aktualnego stanu techniki w zakresie przetworników/sterowników i czujników dla tej zmiennej procesowej.

Staramy się, aby "Informacje na temat pomiaru pH" były zawsze w pełni aktualne, dlatego zwracamy się do naszych czytelników z prośbą o opinie i wymianę doświadczeń i wiedzy. Wszelkie sugestie i uwagi będą mile widziane.

Fulda, kwiecień 2007r.

Dipl.-Ing. (FH) Matthias Kremer



JUMO GmbH & Co. KG

Moltkestraße 13 - 31

D-36039 Fulda, Germany

Phone: +49 661 6003-0

Fax: +49 661 6003-500

e-Mail: analysenmesstechnik@jumo.net

Internet: www.jumo.net

Reprinting permitted with source citation!

Part number: 00403233

Book number: FAS 622

Date of printing: 04.07

1. Podstawy.....	7
1.1. Ogólnie.....	7
1.2. Elektrochemiczny pomiar pH.....	9
1.2.1. Jakie elektrody stosuje się do pomiaru pH?.....	9
2. Jak mierzyć pH?.....	17
2.1. Rozmieszczenie stanowisk pomiarowych.....	17
2.1.1. Elektroda.....	17
2.1.2. Armatura.....	19
2.1.3. Kabel ekranowany.....	19
2.1.4. Przetwornik/sterownik.....	20
2.2. Uruchomienie zestawu pomiarowego.....	21
2.2.1. Miejsce pomiaru.....	21
2.2.2. Warunki pomiaru.....	21
2.2.3. Montaż.....	22
2.2.4. Jak kalibrować elektrodę pH?.....	23
2.2.5. Roztwory buforowe.....	24
3. Zapewnienie jakości.....	25
3.1. Jaka jest dokładność pomiaru pH?.....	25
3.2. Dokumentacja.....	25
3.3. Jak czyścić i konserwować elektrodę pH?.....	27
3.3.1. Wpływ krytyczny na elektrodę odniesienia.....	30
3.3.2. Wpływ krytyczny na elektrodę pH.....	31
3.4. Czyszczenie.....	32
3.5. Jak często kalibrować elektrodę pH?.....	32
3.6. Jak przechowywać elektrodę pH?.....	32
4. Zastosowanie.....	33
4.1. Oczyszczalnie ścieków.....	33
4.1.1. Dopływ do zakładu.....	34
4.1.2. Biotower.....	34
4.2. Baseny pływackie.....	35
4.3. Zakłady galwanizacyjne.....	37
4.3.1. Kąpiele galwaniczne.....	37
4.3.2. Dekontaminacja.....	38
4.4. Elektrownie.....	40
4.5. Systemy zaopatrzenia w wodę pitną.....	41
4.6. Zbiorniki wody pitnej.....	42

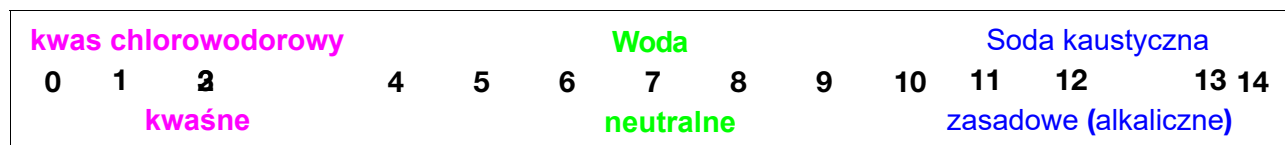
Spis treści

5. Inne metody pomiaru pH.....	43
5.1. Metody elektrochemiczne.....	43
5.2. Metody optyczne.....	45
6. Aspekty prawne.....	47
6.1. Dyrektywy UE.....	48
7. Informacje źródłowe.....	50

1 Podstawy

Skala pH

Wartości pH roztworów wodnych można przedstawić za pomocą skali pH. Skala ta obejmuje roztwory od silnie kwaśnych do silnie zasadowych (alkalicznych).



Rys. 1: Skala pH z zakresem od roztworów silnie kwaśnych do silnie zasadowych (alkalicznych)

Kwaśne

Roztwory o wartości pH mniejszej niż 7 są kwaśne; zawierają więcej jonów wodorowych niż wodorotlenkowych.

Neutralne

Roztwory o wartości pH 7 są obojętne, zawierają równe ilości jonów wodorowych i wodorotlenkowych (dokładny punkt obojętny zależy od temperatury).

Zasada

Roztwory o wartości pH powyżej 7 są zasadowe (alkaliczne); zawierają mniej jonów wodorowych niż wodorotlenkowych.

Aktywność

Działanie jonów wodorowych nie zależy od ich stężenia, lecz od ich aktywności. Roztwory o tym samym stężeniu jonów wodorowych mogą mieć różny stopień agresywności.

Powodem tego jest wzajemne oddziaływanie wszystkich jonów rozpuszczonych w roztworze. Na przykład jony siarczanowe w kwasie siarkowym oddziałują na jony wodorowe inaczej niż jony azotanowe w kwasie azotowym.

Stężenie chlorków $c_{(\text{Cl}^-)} = 100\text{g/l}$ działa na jony wodorowe silniej niż stężenie chlorków $c_{(\text{Cl}^-)} = 1\text{g/l}$. Obowiązująca obecnie definicja pH nie odnosi się już do stężenia jonów wodorowych, lecz do ich aktywności.

Definicja

"pH definiuje się jako wspólny logarytm z molowej aktywności jonów wodorowych a^{H} , pomnożony przez (-1), podzielony przez jednostkę molalności $m^0 = 1\text{mol kg}^{-1}$ ".

Definicja ta jest ważna dla aktywności jonów wodorowych od 100 do 10-14 mol/l, czyli dla zakresu od pH = 0 do pH = 14.

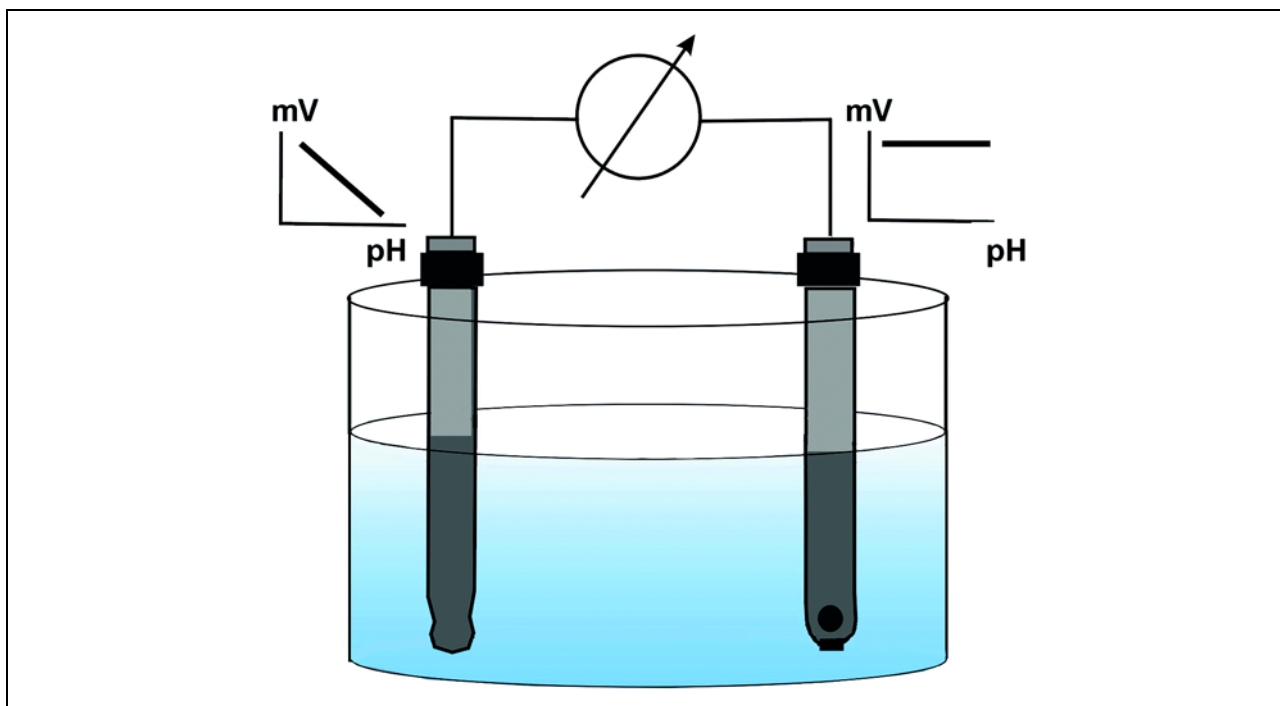
1.2 Elektrochemiczny pomiar pH

Wartość pH może być mierzona na wiele różnych sposobów: kolorymetrycznie, fotometrycznie lub elektrochemicznie (patrz rozdział 5 "Inne metody pomiaru pH"). Przy wyborze metody pomiaru należy pamiętać, że wartość pH jest jedną z tych zmiennych procesowych, w przypadku których wynik pomiaru zależy od zastosowanej metody pomiarowej. Różne metody pomiarowe mogą prowadzić do różnych wyników pomiarów, które w zasadzie są prawidłowe. Aby uniknąć nieporozumień, normy krajowe i międzynarodowe przewidują, że wartość pH musi być mierzona elektrochemicznie za pomocą elektrody szklanej. W ten sposób elektrochemiczna zasada pomiaru jest podstawą wszystkich znormalizowanych metod pomiaru pH. Dopiero od 1999 roku istnieje globalnie obowiązujące porozumienie dotyczące wartości pH (IUPAC, Provisional Recommendations). Stało się to możliwe, gdy Anglia zrezygnowała z własnej skali pH na rzecz konwencji Batesa-Guggenheima, stosowanej w każdym innym kraju. Do tego czasu Irlandia i wiele krajów azjatyckich używało angielskiej skali pH.

1.2.1 Jakie elektrody stosuje się do pomiaru pH?

Czujnikiem pomiarowym jest układ elektrodowy pH. Składa się on z dwóch półogniw elektrochemicznych, elektrody pomiarowej i elektrody odniesienia. Na elektrodzie pomiarowej jony wodorowe wytwarzają potencjał, który zależy od wartości pH mierzonego roztworu. Potencjał elektrody odniesienia jest niezależny od wartości pH i pozostaje stały. Różnica pomiędzy tymi dwoma potencjałami określa sygnał elektryczny czujnika, jest to napięcie układu elektrodowego.

Obwód pomiarowy



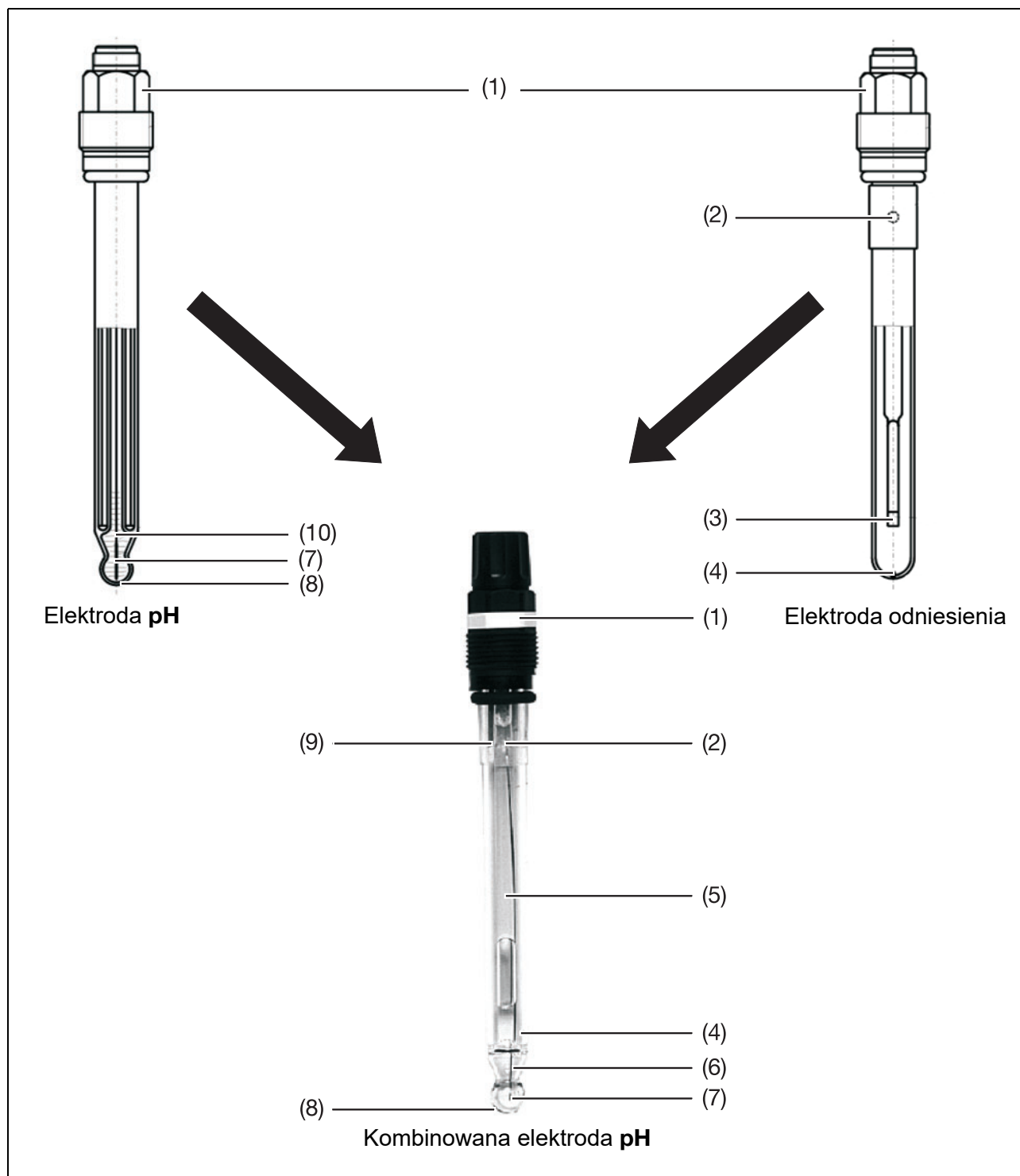
Rys. 2: Układ obwodu pomiarowego pH

Wykonywany jest pomiar pH:

- z elektrodą szklaną (elektroda pomiarowa) z membraną szklaną wrażliwą na pH oraz elektrodą odniesienia o potencjale możliwie niezależnym od pH i temperatury,
- lub z elektrodą kombinowaną (elektroda szklana i elektroda odniesienia połączone w jednym zespole).

1 Podstawy

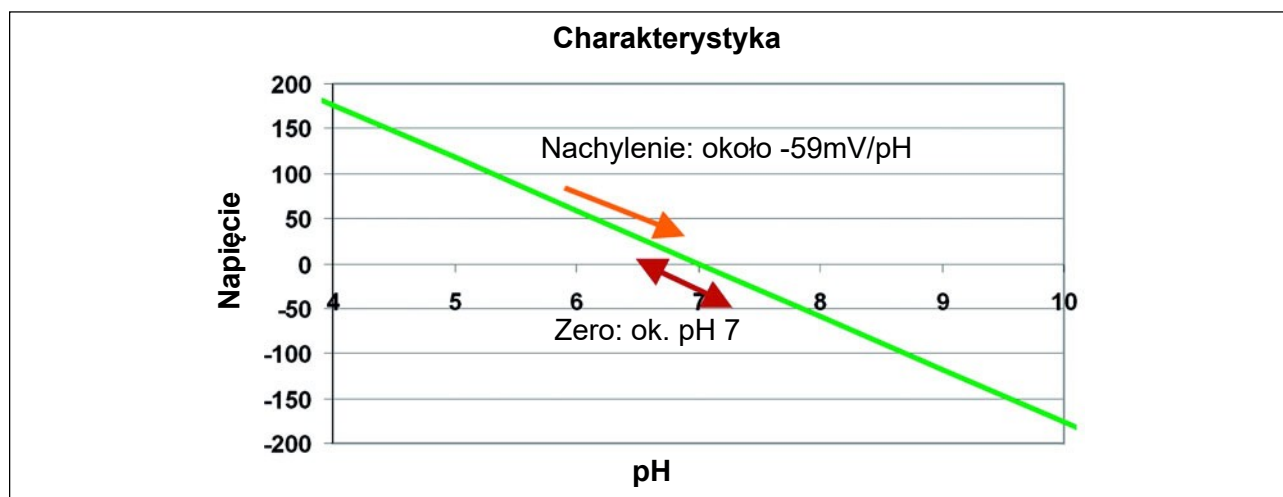
W praktyce, te dwie elektrody są połączone ze sobą w bardziej poręczną elektrodę kombinowaną.



Rys. 3: Elektrody pH

- | | |
|-------------------------------|------------------------------------|
| (1) Głowica elektrody | (6) Wewnętrzny element przewodzący |
| (2) Otwór wlewu | (7) Elektrolit wewnętrzny |
| (3) Układ przewodzący Ag/AgCl | (8) Szklana membrana |
| (4) Diafragma | (9) Referencyjny układ przewodzący |
| (5) Elektroda odniesienia | (10) Wewnętrzny układ przewodzący |

Równanie Nernsta



Rys. 4: Charakterystyka układu elektrodowego pH

Zależność pomiędzy pH a napięciem opisuje równanie

$$\Delta E = E_0 - \frac{R \ln T}{n \cdot F} \frac{a_2}{a_1} \quad (4)$$

ΔE : napięcie układu elektrod

E_0 : napięcie standardowe elektrody odniesienia

R : uniwersalna stała gazowa ($= 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

T : temperatura bezwzględna

n : liczba walencyjna jonów wodorowych: $n = 1$

F : Stała Faradaya ($= 96485 \text{ C mol}^{-1}$)

a_1 : aktywność jonów wodorowych w mierzonym roztworze

a_2 : aktywność jonów wodorowych w buforze wewnętrznym (stała)

W praktyce, wyrażenie $\frac{R \cdot T \cdot 2,303}{n \cdot F}$ jest napięciem Nernsta (k) i przedstawia teoretyczne nachylenie układu elektrod pH.

W temperaturze 25°C odpowiada to zmianie napięcia o 0,059V lub 59mV na logarytm do podstawy 10 (jednostka pH).

Podstawiając to do równania Nernsta, a następnie podsumowując, otrzymujemy następujące równanie:

$$\Delta E = k' \cdot (\text{pH} - \text{pH}_0) \quad (5)$$

pH: pH mierzonego roztworu

pH_0 : pH współrzędne układu zero

k' : rzeczywiste nachylenie (ustalone podczas kalibracji)

Zero systemu odpowiada pH, przy którym napięcie elektrody $E = 0 \text{ mV}$.

Istnieje wiele różnych rodzajów elektrod pomiarowych i odniesienia.

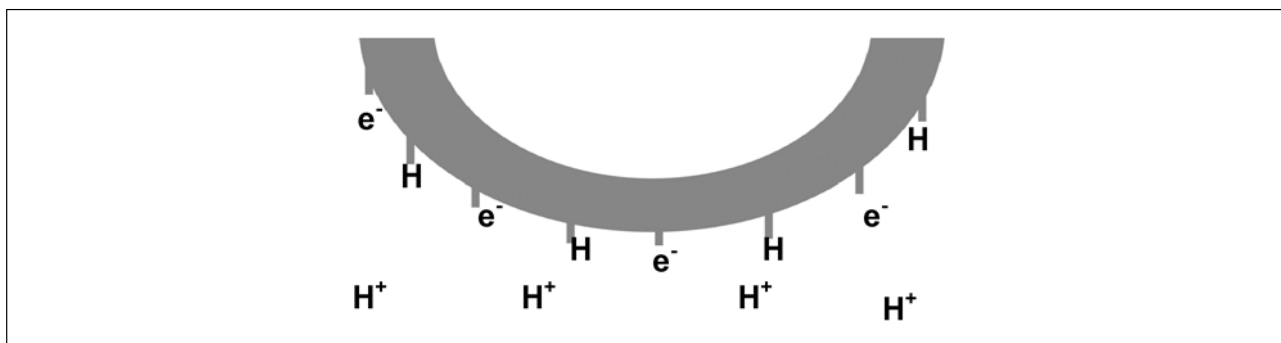
1 Podstawy

Elektroda pH

Elektroda szklana jest najbardziej efektywnym czujnikiem do pomiaru pH. Jej obszar roboczy obejmuje niemal cały zakres pH. Specjalne szkła membranowe są wymagane tylko dla silnych roztworów alkalicznych. Elektroda szklana ma dobrą niezawodność, a elektrody pH mogą być używane przez kilka lat w większości mierzonych mediów. Nowoczesne modele są tak wytrzymałe, że dla większości zastosowań kruchość szkła, która często niepokoi użytkowników, nie stanowi problemu.

Jak powstaje potencjał na elektrodzie szklanej?

Elementem wrażliwym na pH jest membrana, zaokrąglona końcówka w dolnej części elektrody pH. Membrana składa się ze specjalnego szkła krzemianowego. Kiedy szklana membrana jest gotowa do użycia, jony wodorowe wiążą się z jej powierzchnią.



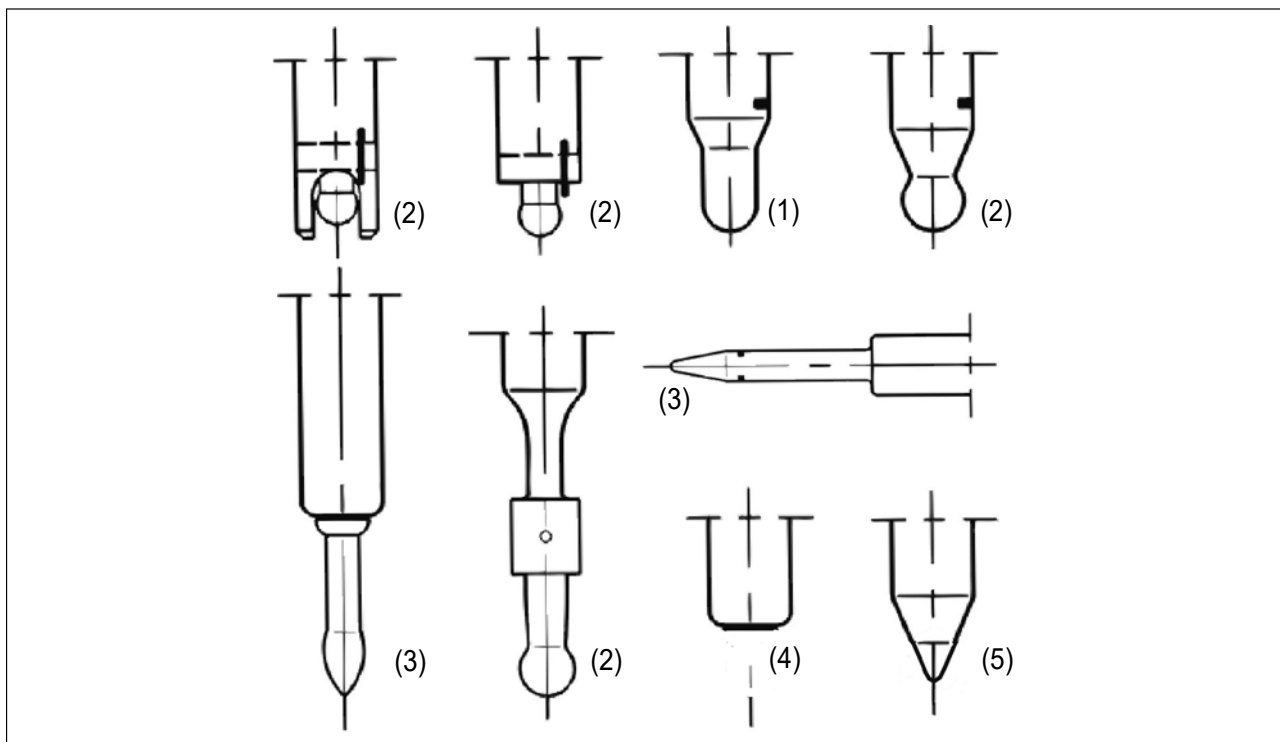
Rys. 5: Tworzenie się potencjału

Powierzchnia membrany jest naładowana ujemnie pod względem elektrycznym. Jony wodorowe posiadają dodatni ładunek elektryczny. Związane jony wodorowe i krzemian wzajemnie kompensują swój ładunek elektryczny. Podczas pomiaru, membrana wymienia jony wodorowe z mierzonym medium, aż do osiągnięcia równowagi pomiędzy tymi dwoma mediami. Liczba jonów wodorowych związanych z membraną zależy od aktywności jonów wodorowych w mierzonym roztworze. Przy niskiej wartości pH, aktywność jonów wodorowych jest bardzo wysoka, a wiele jonów wodorowych oznacza wiele jonów związanych na membranie. Ujemny potencjał krzemianu jest w dużym stopniu zrównoważony. Przy wysokiej wartości pH, aktywność jonów wodorowych jest bardzo niska. Niewiele jonów wodorowych oznacza niewiele związanych jonów na membranie. Membrana jest silnie naładowana ujemnie.

Wysoka impedancja

Szkło jest złym przewodnikiem elektrycznym, tzn. jego opór jest bardzo duży. Ładunek elektryczny Szkło jest słabym przewodnikiem elektrycznym, tzn. jego opór jest bardzo wysoki. Ładunek elektryczny na membranie jest bardzo mały. Z tego wynika, że miernik pH i wszystkie połączenia elektryczne muszą mieć bardzo wysoką rezystancję $R \geq 10^{12} \Omega$. Wszelkie prądy upływowe (np. spowodowane wilgocią lub niewłaściwym typem kabla) powodują błędy pomiarowe i mogą uszkodzić elektrodę. Odległość pomiędzy elektrodą a przetwornikiem powinna być jak najmniejsza. W najprostszym przypadku wystarczy podstawowy, dwuprzewodowy przetwornik w pobliżu punktu pomiarowego.

Kształty Membran



Rys. 6: Kształty Membran

- | | |
|--------------------------|-----------------------|
| (1) kształt cylindryczny | (4) membrana płaska |
| (2) kształt kulisty | (5) membrana stożkowa |
| (3) membrana igłowa | |

Optimalny kształt membrany jest dostosowany do danego zastosowania. Kształt cylindryczny lub sferyczny są odpowiednie dla roztworów wodnych. Membrany te są wytrzymałe i łatwe do czyszczenia. Do pomiarów wglębnych, np. w owocach i mięsie, bardziej odpowiednie są membrany o zaokrąglonych igłach. Przy pomiarach na powierzchniach płaska membrana zapewnia dobry kontakt z powierzchnią, np. skórą lub papierem. Membrana stożkowa jest optymalnym kształtem dla wielu aplikacji procesowych. Jest wytrzymała i ma dobre właściwości samoczyszczące w przepływających roztworach pomiarowych.

Elektroda odniesienia

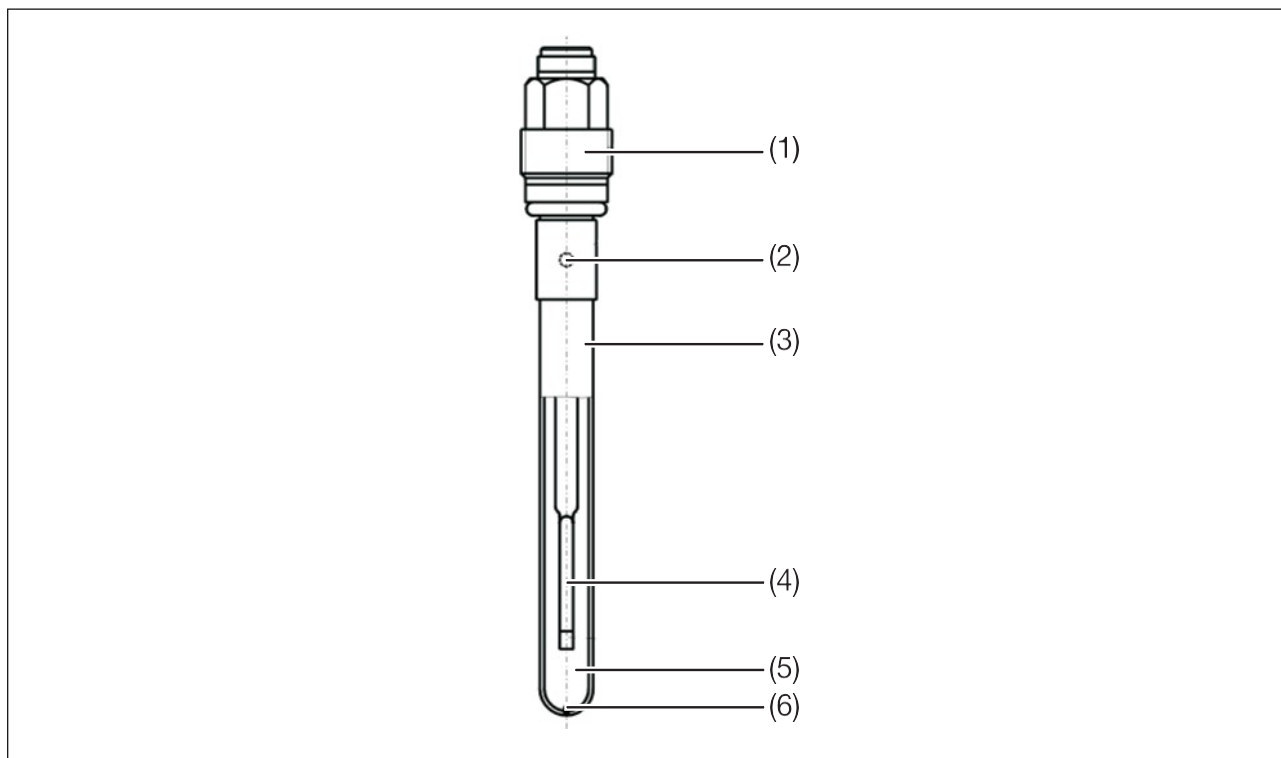
Elektroda odniesienia uzupełnia elektrodę pH, tworząc system elektrodowy. Jej konstrukcja i stan mają znaczący wpływ na wiarygodność pomiaru i wymagane koszty utrzymania.

Najpowszechniej stosowanym typem jest elektroda wykonana z chlorku srebra/srebro (Ag/AgCl). Ta elektroda odniesienia sprawdziła się i zyskała akceptację w większości zastosowań. Inne typy elektrod odniesienia, takie jak kalomel, jodek miedzi/miedź i talamid, nie są obecnie stosowane lub nie są już tak często używane.

Najważniejszymi elementami elektrody odniesienia są: przewodzący drut, elektrolit oraz połączenie pomiędzy elektrolitem a mierzonym roztworem.

1 Podstawy

Jak działa elektroda odniesienia wykonana ze srebra/chlorku srebra?



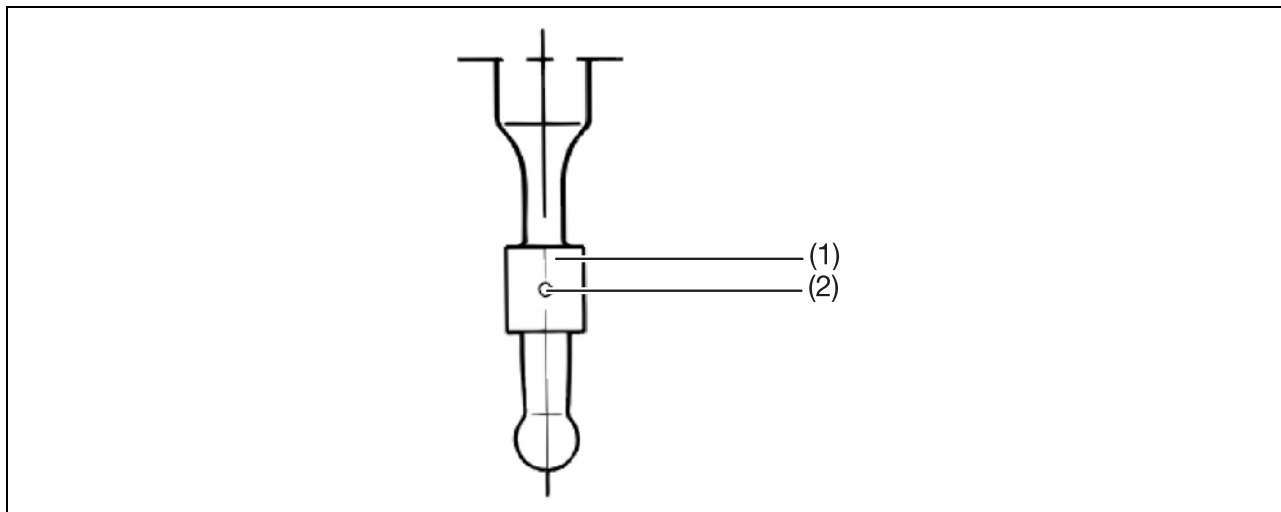
Rys. 7: Elektroda odniesienia

- | | |
|--|------------------------|
| (1) Głowica zaciskowa | (4) System przewodzący |
| (2) Port wlewu | (5) Elektrolit |
| (3) Korpus szklany lub z tworzywa sztucznego | (6) Membrana |

W najprostszym przypadku, układ przewodzący to srebrny drut pokryty chlorkiem srebra. Pełni on dwie funkcje, po pierwsze łączy elektrolit z przewodem łączącym, a po drugie zapewnia stabilny elektryczny punkt odniesienia dla pomiaru napięcia. Przewodzący drut działa jak jonoselektywna elektroda chlorkowa. Jego potencjał zależy od stężenia chlorków w elektrolicie odniesienia. Jako elektrolit stosowany jest stężony roztwór chlorku potasu ($c(\text{KCl}) = 3 \text{ mol/l}$). Ponieważ stężenie chlorków w elektrolicie pozostaje praktycznie stałe, potencjał elektrody odniesienia jest również stabilny.

Zamiast powlekanego drutu srebrnego, niektóre elektrody zawierają wkład wypełniony chlorkiem srebra. Wewnątrz wkładu elektrolit zostaje nasycony chlorkiem srebra. Pozostały elektrolit w elektrodzie odniesienia pozostaje praktycznie wolny od jonów srebra. W przypadku elektrod odniesienia wykorzystujących ten typ wkładu, nie ma problemu związanego z trudnymi do rozpuszczenia związkami srebra, takimi jak znana "czarna membrana" spowodowana przez siarczek srebra. Przy niskiej przewodności, system nie wymaga stosowania specjalnego roztworu chlorku potasu ($c(\text{KCl}) = 1 \text{ mol/l}$), niegdyś powszechnie stosowanego w tego typu aplikacjach.

Połączenie elektryczne może być utworzone np. przez membranę, która jest przepuszczalna dla elektrolitu. Jony elektrolitu docierają do mierzonego roztworu przez membranę, zapewniając w ten sposób transport ładunku. Im bardziej przepuszczalna membrana, tym bardziej niezawodny jest transport ładunku i tym bardziej stabilny jest potencjał elektrody odniesienia. Jednakże, zwiększone zużycie elektrolitu zmniejsza również jego żywotność.



Rys. 8: Membrana uziemiająca

(1) Membrana uziemiająca

(2) Otwór wylotowy

Tak jak w przypadku membrany, optymalna diafragma zależy również od konkretnego zastosowania. Diafragmy ceramiczne składają się z porowatego ceramicznego trzpienia. Elektrolit tylko powoli przepływa przez pory do mierzonego roztworu. Ten typ elektrod ma długą żywotność. Membrana ceramiczna jest szczególnie przydatna do uzdatniania wody w basenach i wody pitnej. W tym przypadku elektrody z wieloma membranami zmniejszają wrażliwość systemu pomiarowego na przepływ.

W przypadku silnie zanieczyszczonej wody, jak np. ścieki, bardziej odpowiedni jest pierścień teflonowy. Droбноziarniste szpilki ceramiczne zbyt szybko zanieczyszczają się w takiej wodzie. W przypadku pierścienia teflonowego, duża powierzchnia styku zapobiega szybkiemu zanieczyszczeniu.

W ten sam sposób dużą powierzchnię styku ma membrana szlifowana. Membrana ta jest używana tylko z roztworami elektrolitów. Elektrody tego typu okazały się bardzo skuteczne w przypadku wody o niskiej zawartości jonów (niska przewodność). Ten typ membrany jest również stosowany w wodnych roztworach alkoholu lub w roztworach zawierających glikol.

W zależności od zastosowania, elektroda odniesienia jest wypełniona roztworem elektrolitu, żelą elektrolitowym lub polimeryzatem. Punkty przejściowe są tu stosunkowo elastyczne. Tradycyjnym elektrolitem jest roztwór chlorku potasu $c(\text{KCl}) = 3\text{ mol/l}$. W laboratorium, elektrody z roztworem elektrolitu dają zwykle najlepsze wyniki. Ten rodzaj elektrolitu zapewnia najbardziej niezawodny kontakt z mierzonym roztworem.

W przypadku ciągłych pomiarów w czystej wodzie, takiej jak woda pitna, woda w basenie lub woda gruntowa, żywotność roztworu chlorku potasu jest zbyt krótka. Nawet w przypadku membrany ceramicznej, utrata elektrolitu powoduje, że okresy między kolejnymi konserwacjami są zbyt krótkie i wynoszą zaledwie kilka tygodni. W takich przypadkach, nieznaczne zagęszczenie elektrolitu i wyposażenie go w zbiornik soli okazało się skuteczne. Elektroda odniesienia jest wypełniona prawie "po brzegi" chlorkiem potasu. Ta rezerwa soli jest widoczna w formie krystalicznej wewnątrz elektrody odniesienia nawet po uruchomieniu systemu pomiarowego. Rezerwa ta jest jednym z podstawowych powodów wyjątkowo stabilnej odpowiedzi pomiarowej i długiej żywotności tych elektrod.

Elektrolit w postaci żelu jest elektrolitem o wysokiej lepkości lub w postaci miękkiej pasty. Jedną z jego wyjątkowych właściwości jest odporność na ciśnienie, dlatego też elektrody te są jedynym praktycznym rozwiązaniem dla pomiarów w rurociągach i zbiornikach pod ciśnieniem. Wysoka lepkość pozwala również na zastosowanie dużej powierzchni kontaktu z mierzonym roztworem, np. poprzez pierścień teflonowy. Pierścień teflonowy w połączeniu z żelą elektrolitowym jest idealnym rozwiązaniem np. do pomiarów w ściekach lub zanieczyszczonych wodach powierzchniowych.

2 Jak mierzyć pH?

Do tej pory podstawą pomiaru pH była elektroda szklana. Jest to metoda obowiązująca w krajowych i międzynarodowych normach i procedurach referencyjnych. Wszystkie inne metody są stosowane w aplikacjach, gdzie pomiar nie może być wykonany elektrodą szklaną lub ma inne wady (np. krótki okres użytkowania lub wysokie koszty utrzymania).

W zależności od zastosowania, pomiary pH mogą być wykonywane w laboratorium, na miejscu za pomocą ręcznego miernika pH lub w sposób ciągły w procesie technologicznym.

Pomiar on-line jest niezbędny we wszystkich aplikacjach, gdzie wymagany jest pełny obraz zachowania pH wody; dotyczy to oczywiście w szczególności systemów sterowania.

Ręczny miernik pH może być cenną pomocą przy sprawdzaniu ustawień pomiarowych procesu. Po odpowiednim udokumentowaniu, pomiary porównawcze dostarczają informacji na temat stanu konfiguracji pomiarowej procesu w dowolnym momencie. Dzięki pomiarom porównawczym można precyzyjnie określić terminy kalibracji i konserwacji.

2.1 Rozmieszczenie stanowisk pomiarowych

Termin "zestaw pomiarowy" obejmuje pełny zestaw przyrządów i urządzeń do pomiaru pH, w skład którego wchodzi:

- Czujnik pH: elektroda pH i elektroda odniesienia lub kombinacja elektrod pH
- armatura zanurzeniowa lub przepływowa
- ekranowany kabel
- przetwornik/sterownik (miernik mV)

2.1.1 Elektroda



Rys. 9: Elektroda kombinowana

2 Jak mierzyć pH?

Kombinowana elektroda pH składa się ze szklanej elektrody pH otoczonej elektrodą odniesienia. Trzon może być wykonany ze szkła lub tworzywa sztucznego. Ważnymi elementami konstrukcyjnymi w tym zastosowaniu są: materiał wypełniający elektrodę odniesienia, elektrolit, a ponadto otwór w dolnym końcu elektrody odniesienia - diafragma, oraz zaokrąglona szklana końcówka w dolnym końcu elektrody - membrana szklana.

Elektrolit i diafragma

Elektrolit i membrana muszą być dopasowane do siebie w zależności od zastosowania.

W przypadku silnie zanieczyszczonych cieczy, takich jak ścieki, zawiesiny lub emulsje, wymagane są membrany niewrażliwe na zanieczyszczenia, np. pierścieniowe lub szlifowane. Usztywniony elektrolit, żel lub polimeryzat, zmniejsza wypływ elektrolitu, a tym samym koszty konserwacji.

W przypadku wody, która jest optycznie stosunkowo przejrzysta, jak np. woda w basenach i woda pitna, bardziej odpowiednie są roztwory elektrolitów (ewentualnie lekko zagęszczone). Ze względu na mniejszą lepkość, w tym przypadku konieczne jest zastosowanie membran o drobnych porach, takich jak membrany ceramiczne lub z włókna szklanego.

Dla wielu zastosowań, elektrolit nie może zawierać jonów srebra lub musi zawierać ich jak najmniej. Roztwory zawierające siarczki, a nawet woda o niskiej zawartości soli, tworzą na membranie związki srebra, które są trudne do rozpuszczenia, co może prowadzić do pogorszenia pomiaru pH.

Kształty Membran

Membrany mogą być produkowane w różnych kształtach, w zależności od zastosowania.

Membrany o kulistych i zaokrąglonych końcówkach są szczególnie wytrzymałe do użytku przemysłowego. Elektrody te mają niską podatność na zużycie i są łatwe do czyszczenia.

Zintegrowany czujnik temperatury

Temperatura jest podstawową informacją dla funkcji kompensacji temperatury przetwornika i często musi być udokumentowana jako dodatkowa informacja dla wartości pH. Z tego powodu szczególnie korzystne są elektrody, które już zawierają czujnik temperatury. Dla obu czujników wymagany jest tylko jeden kabel przyłączeniowy i jeden punkt montażowy. Do tej pory istniały jednak problemy, ponieważ każdy producent opracował swój własny system połączeń, co oznaczało, że urządzenia pomiarowe różnych producentów nie były kompatybilne. Ze względu na w pełni uzasadnione wymagania użytkowników, zespół ekspertów z NAMUR (organizacja normalizacyjna zajmująca się techniką pomiarową i regulacyjną w przemyśle chemicznym) przetestował różne systemy przyłączy pod kątem określonych kryteriów.

Głowica przyłączeniowa SMEK



Rys. 10: Głowica przyłączeniowa SMEK

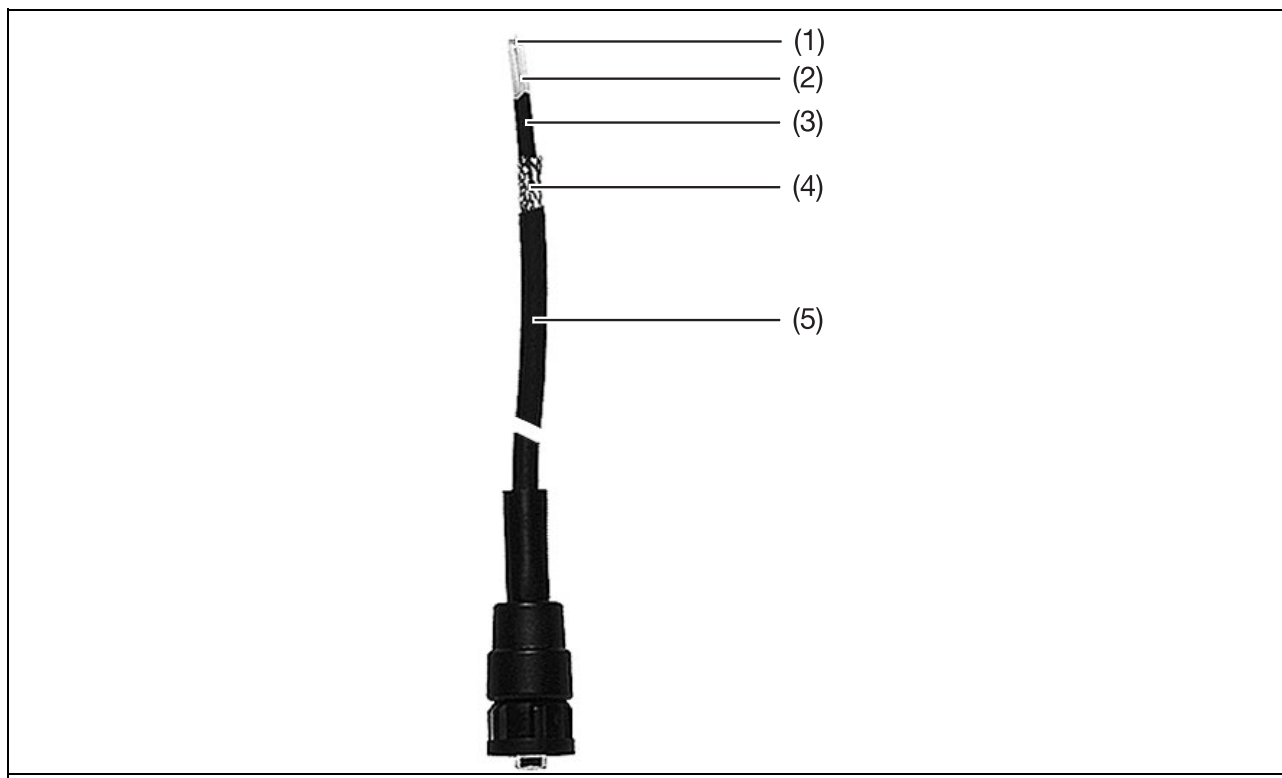
W rezultacie otrzymano wyraźną rekomendację dla połączenia SMEK preferowanego przez JUMO. Jednakże, systemy pomiarowe z bardzo wytrzymałymi głowicami VP (Variopol/Variopin) są dostępne na życzenie. Ponieważ elektrody pH zawierają części podlegające zużyciu, należy dokładnie rozważyć, czy powinny być stosowane wersje ze zintegrowanymi sondami temperatury: przy każdej wymianie elektrody, sonda temperatury jest również wyrzucana na złom, a za wymianę należy zapłacić wraz z nową elektrodą pH.

2.1.2 Armatura

Armatura służy do mocowania i ochrony czujników (elektroda szklana, elektroda odniesienia, kombinowana elektroda pH). Armatura zanurzeniowa umożliwia pomiary nie tylko na powierzchni cieczy, ale również w jej głębi. Szeroka gama elementów montażowych i akcesoriów umożliwia montaż na prawie wszystkich zbiornikach. Armatura zanurzeniowa jest standardowo produkowana z polipropylenu (PP) i jest dostarczana w długościach zanurzenia do 2000mm. Do specjalnych zastosowań dostępne są jednak również inne materiały (np. V4A). Armatura przepływowa umożliwia pomiar bezpośrednio w przewodach przepływu cieczy lub w obejściu tych przewodów. Oprócz elektrody, armatura może zawierać czujnik temperatury i/lub konwerter impedancji (patrz rozdział 2.1.3 "Kabel ekranowany").

Istotne jest, aby wszystkie armatury były zamontowane w łatwo dostępnym miejscu, aby umożliwić regularne serwisowanie i konserwację czujników. Wymiana czujnika powinna być możliwa w każdej chwili bez zbędnego wysiłku.

2.1.3 Kabel ekranowany



Rys. 11: Kabel ekranowany

- | | |
|----------------------------|-------------------------|
| (1) Rdzeń wewnętrzny | (4) Oplot miedziany |
| (2) Izolacja wewnętrzna | (5) Izolacja zewnętrzna |
| (3) Warstwa półprzewodząca | |

Aby zapewnić optymalną transmisję sygnału pomiarowego, w pomiarach pH stosowane są wyłącznie specjalne kable koncentryczne o niskiej podatności na stratę. Tworzą one połączenie elektryczne pomiędzy czujnikiem a przetwornikiem.

Kable pH mają specjalną konstrukcję. Oprócz miedzianego ekranu znajduje się w nich również warstwa półprzewodząca. Komercyjne kable antenowe lub komputerowe nie nadają się do tego celu.

Ze względu na wysokoimpedancyjny charakter elektrody pH, kabel nie może być prowadzony przez zaciski. Ponadto, długość kabla powinna być jak najkrótsza - choćby ze względu na kalibrację systemu pomiarowego.

2 Jak mierzyć pH?

Przy długości kabla powyżej 15m zaleca się stosowanie konwertera impedancji (JUMO Data Sheet 20.2995), który przykręca się do elektrody. Redukuje on wysoką impedancję wewnętrzną elektrody i umożliwia dobrą stabilizację sygnału transmisji wartości mierzonej do podłączonego przetwornika.

2.1.4 Przetwornik/sterownik

Jednym z zadań przetwornika jest przekształcenie wysokoimpedancyjnego sygnału elektrody na skalę pH i ponowne udostępnienie go jako wskaźnika i/lub sygnału wzorcowego. Przetwornik zwykle zawiera procedurę kalibracyjną do regulacji elektrody za pomocą roztworów buforowych.

Przetworniki są często zaprojektowane tak, aby mogły pracować jednocześnie jako regulatory, tak aby mogły np. dozować kwasy i zasady do korekcji pH. Dodatkowo przetwornik uwzględnia temperaturę, albo poprzez opcję ręcznego wprowadzania danych, albo poprzez osobne wejście pomiarowe dla czujnika temperatury.



Rys. 12: Przetwornik/sterownik pH JUMO dTRANS pH 01



Rys. 13: JUMO AQUIS 500 pH - przetwornik/sterownik do pomiaru pH, potencjału redox i stężenia amoniaku oraz temperatury

2.2 Uruchomienie zestawu pomiarowego

2.2.1 Miejsce pomiaru

Po wybraniu optymalnej konfiguracji pomiarowej następuje uruchomienie. Obejmuje to nie tylko instalację zestawu pomiarowego, ale również wybór właściwego miejsca pomiaru. Konfiguracja pomiarowa wskazuje jedynie wartość pH występującą w danym momencie w miejscu pomiaru. Zalecenia dotyczące wyboru miejsca pomiaru znajdują się w normach i przepisach dotyczących zastosowania. W Niemczech są to m.in. norma DIN 19 643 dotycząca pomiaru wody basenowej oraz specyfikacja M 256 wydana przez Związek Gospodarki Ściekowej (ATV).

2.2.2 Warunki pomiaru

Optymalny pomiar wymaga znajomości kilku ważnych zmiennych, które mają wpływ na pomiar pH.

Temperatura

Napięcie elektrody zależy od jej temperatury. Podczas gdy wyjście systemu pomiarowego dla wartości pH = 8 wynosi około -56mV w temperaturze 10°C, wyjście dla tej samej wartości pH w temperaturze 25°C wynosi teraz -59mV. Przetwornik musi znać temperaturę elektrody, aby móc obliczyć prawidłową wartość pH. Przy względnie stałych temperaturach wystarczy ręczne ustawienie wartości temperatury na przetworniku (np. w basenach). Przy zmiennych temperaturach zalecane jest stosowanie przetwornika z czujnikiem temperatury. Urządzenie automatycznie dostosowuje wartość nachylenia elektrody do aktualnej temperatury.

Poniższa tabela przedstawia odchylenie pH w zależności od różnicy temperatur pomiędzy wartością nastawioną a rzeczywistą mierzonego roztworu.

		Wartość pH										
		2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Odchylenie od ustawionej temperatury	-20	-0.34	-0.27	-0.20	-0.14	-0.07	0.00	+0.07	+0.14	+0.20	+0.27	+0.34
	-15	-0.25	-0.20	-0.15	-0.10	-0.05	0.00	+0.05	+0.10	+0.15	+0.20	+0.25
	-10	-0.17	-0.14	-0.10	-0.07	-0.03	0.00	+0.03	+0.07	+0.10	+0.14	+0.17
	-5	-0.08	-0.07	-0.05	-0.03	-0.02	0.00	+0.02	+0.03	+0.05	+0.07	+0.08
	-1	-0.02	-0.01	-0.01	-0.01	0.00	0.00	0.00	+0.01	+0.01	+0.01	+0.02
	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	1	+0.02	+0.01	+0.01	+0.01	0.00	0.00	0.00	-0.01	-0.01	-0.01	-0.02
	5	+0.08	+0.07	+0.05	+0.03	+0.02	0.00	-0.02	-0.03	-0.05	-0.07	-0.08
	10	+0.17	+0.14	+0.10	+0.07	+0.03	0.00	-0.03	-0.07	-0.10	-0.14	-0.17
	15	+0.25	+0.20	+0.15	+0.10	+0.05	0.00	-0.05	-0.10	-0.15	-0.20	-0.25
	20	+0.34	+0.27	+0.20	+0.14	+0.07	0.00	-0.07	-0.14	-0.20	-0.27	-0.34

Tabela 2: Odchylenie pH w stosunku do różnicy temperatur między wartością nastawioną a wartością rzeczywistą mierzonego roztworu

Wspomniana wcześniej kompensacja temperaturowa uwzględnia jedynie zależną od temperatury zmianę napięcia Nernsta. Kompensacja temperatury nie może skorygować ewentualnej, zależnej od temperatury zmiany równowagi chemicznej!

2 Jak mierzyć pH?

Ciśnienie

Ciśnienie ma wpływ, po pierwsze na układ elektrody odniesienia, a po drugie na wartość pH. Wpływ na układ odniesienia może być łatwo uwzględniony poprzez wybór odpowiednio odpornej na ciśnienie elektrody. Trudności interpretacyjne w pomiarach porównawczych występują w niektórych przypadkach. W wodach, które zawierają gazy aktywne pH, takie jak amoniak, dwutlenek węgla lub siarkowodór, ciśnienie zmienia wartość pH. W roztworach zasadowych wartość pH wzrasta wraz ze wzrostem ciśnienia (np. NH_3 w wodzie), a w roztworach kwaśnych maleje (np. SO_2 w wodzie). Jeśli pomiar porównawczy wykonywany jest w warunkach normalnego ciśnienia, wynik pomiaru jest odpowiednio wyższy lub niższy. Przy niższych ciśnieniach efekt ten jest często zwiększony, ponieważ rozpuszczone gazy musują.

Przepływ

Pomiary ciągłe prawie zawsze odbywają się w płynącej wodzie. Każda elektroda reaguje mniej lub bardziej intensywnie na ruch wody. Chociaż fabrycznie nowe elektrody są stosunkowo niewrażliwe na zmiany w przepływie, to w przypadku zużytych elektrod efekt ten może powodować znaczne odchylenia w mierzonych wartościach.

Regularne sprawdzanie czułości na przepływ dostarcza informacji o stanie elektrody. Jeśli wrażliwość na przepływ jest zbyt wysoka, elektrodę należy wymienić.

2.2.3 Montaż

Systematyczne instalowanie poszczególnych elementów daje wstępne wskazania do prawidłowej pracy elektrody.

W pierwszej kolejności instalowany jest przetwornik. Testowanie za pomocą źródła napięcia (symulator pH) wykazuje, że działa on prawidłowo.

Kolejnym krokiem jest podłączenie czujnika pH (czujnik z końcówką). Pomiar porównawczy pomiędzy wodą w wiadrze (lub innym nieuziemionym pojemniku) a przewidzianym punktem pomiarowym może dać wskazówkę, że czujnik jest w dobrym stanie. Obie wartości muszą się zgadzać, biorąc pod uwagę zmiany w czasie (proces rozkładu). Diafragma i membrana muszą być całkowicie zanurzone w wodzie dla obu pomiarów.

Jeżeli test wykaże brak usterek, można rozpocząć podłączanie urządzeń peryferyjnych (rejestrator, urządzenie dozujące, sterownik, itp.). Po podłączeniu każdego z urządzeń należy sprawdzić, czy wartość wskazywana przez przetwornik nie uległa znaczącej zmianie.

2.2.4 Jak kalibrować elektrodę pH?

Po zamontowaniu, przetwornik musi być dopasowany do elektrody. W tym celu dostępne są trzy metody: kalibracja jednopunktowa, dwupunktowa i trzypunktowa.

Kalibracja jednopunktowa

Kalibracja jednopunktowa jest optymalną metodą dla aplikacji, gdzie pomiar porównawczy może być wykonany tylko przy użyciu ręcznego przyrządu.

W tej metodzie, wartość pH jest mierzona jak najbliżej punktu pomiarowego przetwornika, przy użyciu skalibrowanego ręcznego miernika. Wartość wskazywana przez przetwornik jest następnie ustawiana na wartość miernika ręcznego poprzez regulację punktu zerowego systemu. Zazwyczaj przyjmuje się nachylenie, które wykazuje zachowanie Nernsta (patrz Rozdział 2.2 "Uruchomienie zestawu pomiarowego"), tzn. nachylenie równe jest 100%.

Kalibracja dwupunktowa

Kalibracja dwupunktowa jest najczęściej stosowaną metodą pomiaru pH.

Do kalibracji używane są dwa roztwory buforowe, np. o wartościach $\text{pH} = 7$ i $\text{pH} = 4$. Ze względu na ich niestabilność, nie przynosi to żadnych korzyści przy stosowaniu roztworów podstawowych. Chociaż przyrządy mikroprocesorowe pozwalają na dowolną kolejność roztworów buforowych, sensowne jest rozpoczęcie od roztworu obojętnego $\text{pH} = 7$.

Kalibracja trzypunktowa

Jeśli kalibracja musi obejmować szczególnie szeroki zakres, trzeci punkt rozszerza zakres kalibracji. Może to być opłacalne, na przykład, jeśli zakres musi rozciągać się od $\text{pH} = 4$ do $\text{pH} = 9$.

2 Jak mierzyć pH?

2.2.5 Roztwory buforowe

Roztwory buforowe pH są stosowane do kalibracji elektrod pH. Są to wodne roztwory o znanej wartości pH. W zależności od właściwości roztwory buforowe dzielą się na roztwory buforowe wzorcowe, roztwory buforowe wzorcowe wtórne i roztwory buforowe techniczne.

Podstawowe referencyjne roztwory buforowe wykazują najmniejszą niepewność wartości pH ($U(\text{pH}) = 0.003$). Są one stosowane głównie w instytutach metrologicznych i nie są dostępne w sprzedaży.

Wtórne referencyjne roztwory buforowe mają taki sam skład jak roztwory podstawowe. Niepewność wartości pH wynosi około $U(\text{pH}) = 0.006$. Roztwory te są potrzebne producentom technicznych i roboczych referencyjnych roztworów buforowych oraz laboratoriom kontrolnym i zapewniającym jakość.

Techniczne roztwory buforowe są roztworami do praktycznego stosowania; ich niepewność mieści się w zakresie od $U(\text{pH}) = 0,01$ do $U(\text{pH}) = 0,05$. Techniczne roztwory buforowe są rozwiązaniami odpornymi. Są one stosunkowo odporne na zanieczyszczenia i rozcieńczenia, dlatego najlepiej nadają się do wzorcowania urządzeń i mierników ręcznych.

Istnieją roztwory buforowe pH dla prawie całego zakresu skali pH. Do rutynowych prac wystarczają dwa roztwory o wartościach pH ok. $\text{pH} = 7$ i $\text{pH} = 4$ dla zakresu pH od $\text{pH} = 2$ do $\text{pH} = 10$. Zasadowe roztwory buforowe są często bardzo niestabilne i wiele elektrod pH reaguje w nich bardzo wolno. Z tego powodu nachylenia w roztworach zasadowych są w większości przypadków płytke. Praktyczne kalibracje przy użyciu podstawowych roztworów buforowych można osiągnąć jedynie poprzez wykluczenie powietrza z roztworów i pozostawienie stosunkowo długiego czasu osiadania. Wynik ten jest opłacalny tylko w przypadku pomiarów w laboratorium.

Wykluczenie powietrza zapobiega wszelkim zmianom pH roztworu buforowego w wyniku absorpcji atmosferycznego dwutlenku węgla.

Często mówi się o identyfikowalności roztworów buforowych. Identyfikowalność dotyczy wartości pH roztworu buforowego pH. Oznacza to, że wartość pH została sprawdzona przez producenta albo bezpośrednio w stosunku do głównego referencyjnego roztworu buforowego, albo poprzez roztwory pośrednie (np. wtórny referencyjny roztwór buforowy).

Przykład

techniczny roztwór	➔	wtórny referencyjny roztwór	➔	podst. roztwór
buforowy lub		buforowy techniczny roztwór buforowy		buforowy podst. roztwór
			➔	buforowy

Możliwość śledzenia wartości pH stanowi podstawę do obliczenia niepewności.

Uwaga

Podczas kalibracji należy wziąć pod uwagę, że pH roztworu buforowego zmienia się wraz z temperaturą.

3 Zapewnienie jakości

Dawniej pojęcie zapewnienia jakości odnosiło się głównie do produkcji wyrobów takich jak sprzęt hi-fi, przyrządy pomiarowe czy też sery. Analiza była tylko sposobem na potwierdzenie jakości. W ramach Dobrej Praktyki Laboratoryjnej (GLP) i procedur certyfikacyjnych, np. zgodnie z ISO 9000, laboratoria muszą również w znacznie większym stopniu zajmować się kwestiami jakości pomiarów i mierzonych wartości, w kontekście standardowych procedur operacyjnych (SOP). Jest to stale trwający proces, tak że obecnie przepisy dotyczące zapewnienia jakości muszą być przestrzegane również w pomiarach procesowych. Przykładem tego w Niemczech są specyfikacje wydane przez Regionalne Urzędy Gospodarki Wodnej (LAWA), dyrektywa ENV ISO 13 530 zawarta w ujednoliconych metodach badania wody i ścieków lub specyfikacja ATV ATV-DVWK M 704.

3.1 Jaka jest dokładność pomiaru pH?

Odpowiedź na pytanie o dokładność pomiarów jest prawie niemożliwa. Stwierdzenie dokładności zakłada, że prawdziwa wartość jest znana, co w praktyce nie ma miejsca. Niepewność pomiaru może być oszacowana. Jednakże termin "oszacowanie" nie powinien być utożsamiany z terminem "przybliżony", lecz raczej ze świadomą oceną.

Stwierdzenie, że niepewność $U(pH)$ wynosi $\pm 0,4$ oznacza, że istnieje 95% prawdopodobieństwo, że prawdziwa wartość pH mierzonego roztworu nie będzie równa wartości rzeczywistej.

pH mierzonego roztworu nie będzie odbiegać o więcej niż $pH = 0,4$ od wartości zmierzonej. Jeśli wartość niepewności zostanie zmniejszona o połowę, prawdopodobieństwo to wynosi teraz tylko 67%.

Znajomość niepewności może mieć szczególne znaczenie dla pomiarów eksploatacyjnych. Ważne jest np. to, kiedy przekroczona zostanie wartość graniczna.

Przykład

Dla wartości pH określono wartość graniczną $pH = 7,6$, a wartość zmierzona wynosi $pH = 7,4$ z niepewnością $U(pH) \pm 0,4$. Mimo, że zmierzona wartość $pH = 7,4$ jest jeszcze poniżej wartości granicznej, istnieje ryzyko, że wartość graniczna została naruszona. Istnieje więc bardzo duże prawdopodobieństwo, że pomiar porównawczy da wartość $pH = 7,7$. Tylko wtedy, gdy zmierzona wartość pH jest niższa niż 7,2, można prawie (ale nie całkowicie) wykluczyć naruszenie wartości granicznej.

Środki zapewniające jakość mają zasadniczy wpływ na zmniejszenie niepewności.

3.2 Dokumentacja

Podstawowym elementem zapewnienia jakości jest dokumentacja wszystkich informacji związanych z pomiarem. Zapisy te służą jako dowód sprawności sprzętu pomiarowego i oczywiście mierzonego elementu. Pomiary zebrane w dłuższym okresie czasu są dobrą podstawą do podejmowania decyzji, na przykład:

- w sprawie konserwacji instalacji pomiarowej
- w sprawie kontroli parametrów wody
- o usuwaniu usterek w przypadku awarii
- lub na zakup nowego sprzętu pomiarowego.

Zasadniczym wymogiem dla tych i innych opcji jest pełna dokumentacja mierzonych wartości i warunków, w jakich je uzyskano. Obejmuje ona warunki pomiaru, daty kalibracji i badań wraz z informacjami na temat zastosowanych ustawień pomiarowych.

Dokumentacja musi być kompletna i uporządkowana w taki sposób, aby była łatwa do odczytania i zrozumienia, tak aby fakty dotyczące sprawy mogły być wyjaśnione nawet po upływie długiego czasu.

Wartości pomiarowe są z reguły rejestrowane przez przetwornik. W przypadku systemów dozowania i sterowania zaleca się prowadzenie dodatkowych zapisów pomiarów dokonywanych za pomocą mierników ręcznych.

3 Zapewnienie jakości

System sterowania wskazuje wartość zadaną niezależnie od jej stanu. Sterownik kompensuje dryf elektrody, na przykład poprzez zwiększone dozowanie kwasu lub zasady. Wartości porównawcze wskazują to nieprawidłowe dozowanie i zakres odchylenia.

Informacje ogólne

Dziennik powinien zawierać wszystkie dane o punkcie pomiarowym, ustawieniach pomiarowych i ewentualnie wykonanych pracach serwisowych:

- oznaczenie i lokalizacja punktu pomiarowego
- pełny adres osoby kontaktowej
- numery seryjne części składowych zestawu pomiarowego
- data zakupu i data uruchomienia zestawu pomiarowego
- data i powód przeprowadzenia prac naprawczych nazwa i adres dostawcy usług w zakresie serwisu i napraw.

Dane kalibracyjne

Zapis kalibracji powinien zawierać następujące dane:

- oznaczenie i lokalizacja punktu pomiarowego
- numery seryjne części składowych zestawu pomiarowego
- imię i nazwisko osoby odpowiedzialnej
- oznaczenie, numer seryjny i data przydatności użytego roztworu buforowego
- rodzaj kalibracji (metoda jednopunktowa lub dwupunktowa)

data i dane dotyczące kalibracji (np. zachowanie przepływu, zachowanie reakcji, zero systemu, nachylenie).

Wartości zmierzone

Ponadto zapisy mierzonych wartości powinny zawierać również datę i godzinę oraz wszelkie istotne parametry towarzyszące, np. określenie temperatury.

Inne informacje

Aby uzupełnić dokumentację, należy dołączyć opisy stosowanych metod pomiarowych, w tym opisy kalibracji, procedur regulacji oraz konserwacji i przechowywania zestawu pomiarowego. Ponadto, wszystkie instrukcje obsługi oraz inne specyfikacje i instrukcje muszą być umieszczone w folderze dokumentacji.

3.3 Jak czyścić i konserwować elektrodę pH?

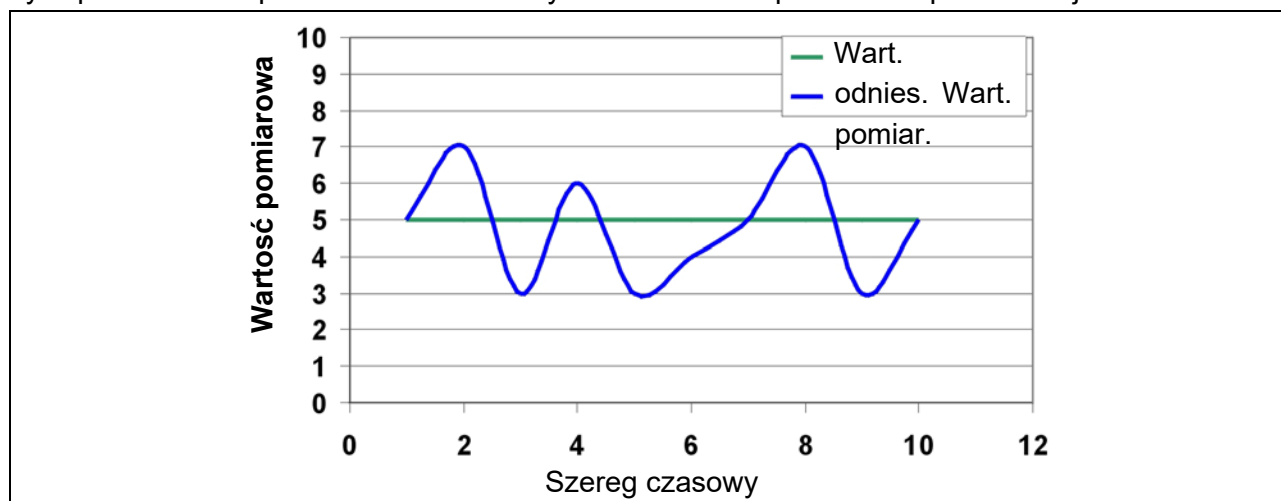
Starzenie się urządzeń pomiarowych, a w szczególności elektrod, zależy od warunków pomiaru. Zużycie i zanieczyszczenia ograniczają jego niezawodność i powodują odchylenia. Regularne kalibracje pomagają wykryć zawodne elementy i przywrócić je do optymalnego stanu, np. poprzez oczyszczenie.

Błąd w funkcji pomiarowej, który wystąpił w przerwie między kalibracjami, może być usunięty tylko na podstawie zarejestrowanych wartości.

Usterka może objawiać się poprzez rozproszone wartości pomiarowe lub poprzez wartości pomiarowe, które odbiegają od wcześniej przyjętych wartości empirycznych. Decyzja, czy jest to normalne zdarzenie, czy też wymagana jest interwencja, musi być podjęta na podstawie udokumentowanych danych.

Rozproszone wartości pomiarowe

Samo rozproszenie wartości pomiarowych nie zawsze wskazuje na usterkę. Rozproszenie może być spowodowane przez normalne zmiany w wodzie lub w procedurze pomiarowej.



Rys. 14: Rozproszone wartości pomiarowe

Rozproszenie mierzonych wartości wzrasta coraz bardziej wraz z starzeniem się elektrody. Efekt ten jest szczególnie widoczny w przypadku przyrządów ręcznych. Przyczyną może być związana z użytkowaniem spowolnienie elektrody. W przypadku pomiarów ciągłych, efekt ten jest zauważalny przez rozproszone dane kalibracyjne i głównie przez małe wartości nachylenia. Przyczyną powolnego działania może być np. zużyty elektrolit lub membrana zanieczyszczona wapnem.

Spowolniona elektroda nie tylko generuje koszty czasu pracy, ale może również powodować problemy z systemami dozowania i kontroli.

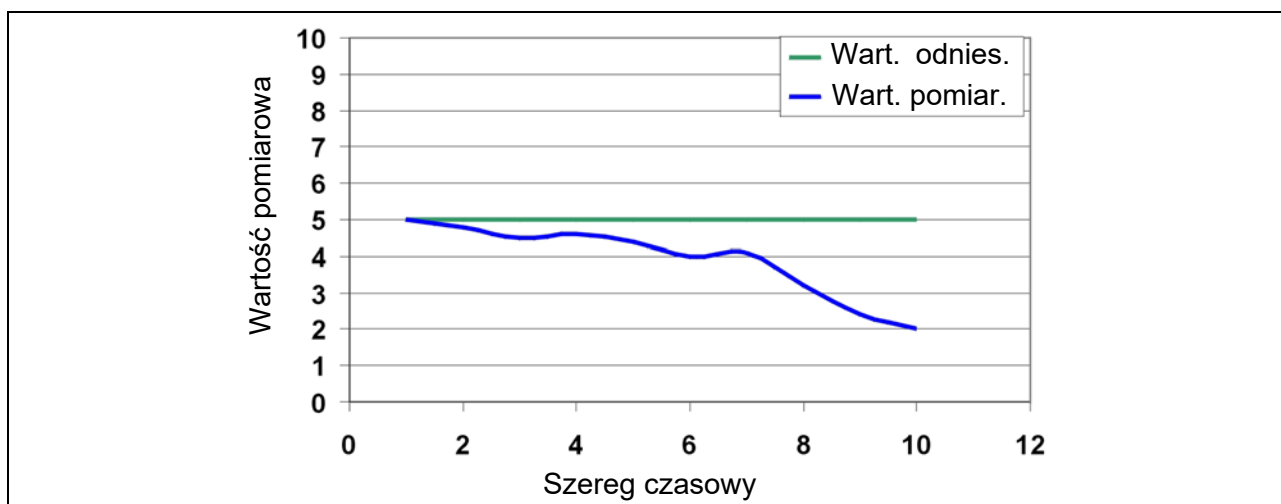
Miarą rozproszenia jest odchylenie standardowe, np. $s = 0,07$. Wartość ta oznacza, że dwie z trzech wartości odbiegają maksymalnie o $\Delta pH = 0,07$ od średniej wartości wyników pomiaru. Co trzecia wartość odbiega o więcej niż $\Delta pH = 0,07$ od wartości średniej. Regionalne Urzędy Gospodarki Wodnej (LAWA) zalecają w Niemczech jako granicę ostrzegawczą wartość odchylenia równą dwukrotnej wartości odchylenia standardowego; w naszym przykładzie odpowiada to odchyleniu $\Delta pH = 0,14$. Odchylenie to jest tak wysokie, że trudno uznać je za przypadkowe. Stanowczo zalecana jest weryfikacja elektrody.

Jeśli zmierzona wartość odbiega od wartości średniej o więcej niż trzykrotność odchylenia standardowego, sytuacja jest poza kontrolą, co oznacza znaczącą zmianę warunków pomiaru lub elektrody. Zdecydowanie zaleca się wyjaśnienie przyczyny, nawet jeśli mierzona wartość nadal mieści się w dopuszczalnym zakresie dla danego procesu.

3 Zapewnienie jakości

Dryfujące wartości pomiarowe

Zjawisko określane jako "dryf" jest normalną cechą elektrody. Konfiguracja pomiarowa (lub w przypadku systemu kontrolnego, miernik ręczny) wskazuje stale rosnące lub malejące wartości pH.



Rys. 15: Wartości pomiarowe z dryfem

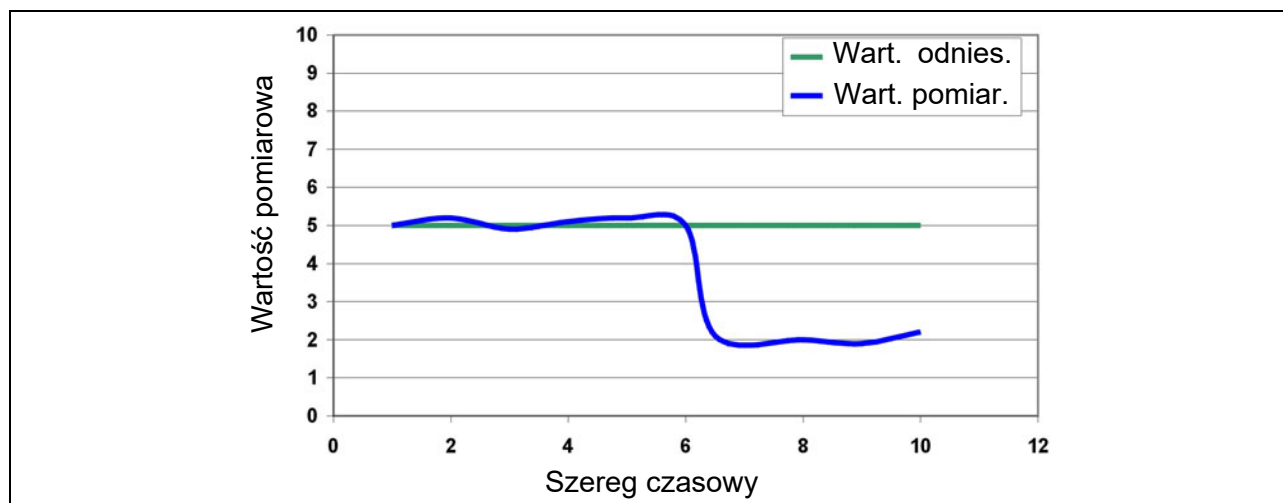
Przyczyną dryftu jest zwykle elektroda odniesienia. Utrata elektrolitu, wzrost wrażliwości na przepływ, a także zanieczyszczenia powodują zmianę potencjału elektrody. Ta zmiana potencjału objawia się w dryfie układu pomiarowego. Dryf spowodowany utratą elektrolitu przyspiesza pod koniec okresu użytkowania do tego stopnia, że może być usunięty tylko przez zmianę roztworu elektrolitu lub elektrody.

Zatrucie może nastąpić, gdy na przykład jony siarczkowe przedostaną się z wody do elektrody odniesienia, przekształcając w ten sposób układ chlorku srebra/srebra w układ siarczku srebra/srebra, lub zablokują membranę. Jony cyjankowe mogą uszkodzić układ srebro/chlorek srebra, ponieważ rozpuszczają chlorek srebra.

Zużycie i zanieczyszczenie elektrolitu powoduje wyraźne przesunięcie zera systemu podczas kalibracji. Wrażliwość na przepływ często nie jest zauważalna podczas kalibracji. Efekt ten może być lepiej widoczny poprzez delikatne poruszanie elektrodą w wodzie. Wartość wskazywana przez układ, gdy elektroda jest przesuwana, różni się od wartości, gdy elektroda jest nieruchoma.

Nagłe odchylenia

Jeśli w ciągu kilku minut nastąpi znaczna zmiana wartości, prawdopodobną przyczyną jest usterka elektryczna. Jednakże, może to być po prostu fakt, że elektroda nie jest już całkowicie zanurzona w wodzie.



Rys. 16: Nagłe odchylenie

Usterka elektryczna powoduje stałe odchylenie. W wielu przypadkach odchylenie występuje również okresowo przy włączaniu i wyłączaniu źródła napięcia zakłócającego.

Wartości skrajnie niestabilne

Jeśli przetwornik wskazuje nierealistyczne i bardzo niestabilne wartości, wskazuje to na przerwę w obwodzie, np. przerwanie kabla, uszkodzoną elektrodę lub otwarty styk w gnieździe. Elektroda może również generować bardzo niestabilne wartości, gdy membrana jest zablokowana np. przez wapno, smar lub olej.

Brak reakcji

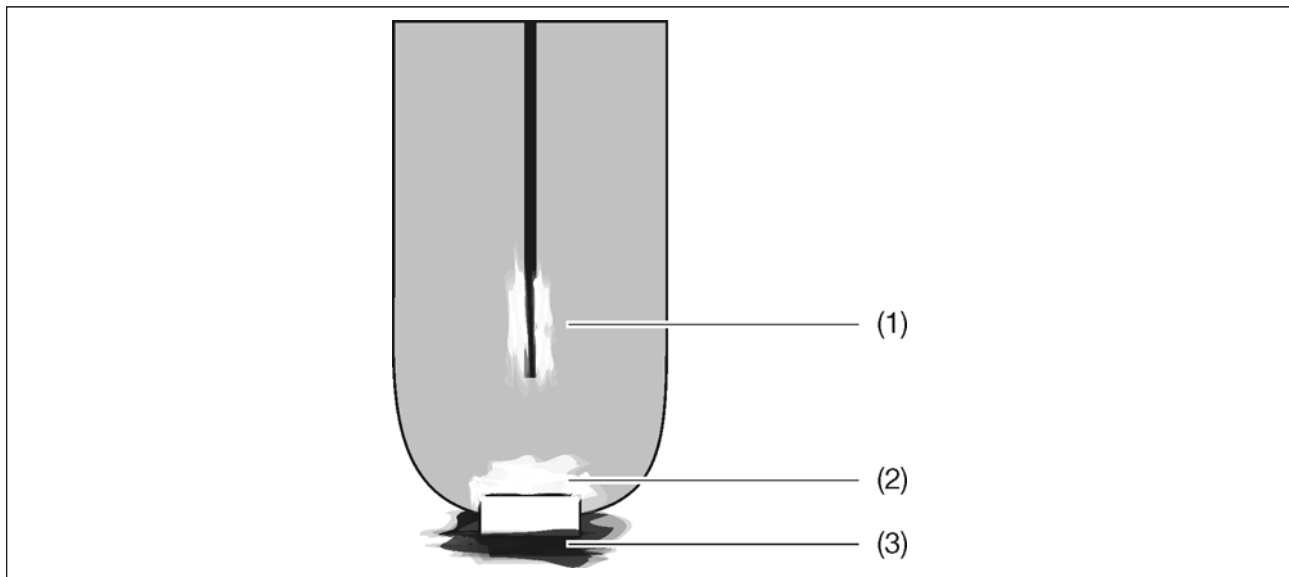
Jeśli wskazywana wartość pozostaje taka sama nawet po zmianie roztworu pomiarowego, jest to wyraźny sygnał zwarcia lub obwodu bocznikowego. Przyrząd zwykle wskazuje wartości w zakresie $\text{pH} = 7 \pm 0,5$.

Wilgoć

Jeśli wilgoć przeniknie do połączeń elektrycznych, elektroda zachowuje się podobnie jak elektroda zużyta. Jednak w przeciwieństwie do elektrody zużytej, objawy występują wyraźniej i w znacznie krótszym czasie. Po odparowaniu wilgoci elektroda często ponownie pokazuje prawidłowe wartości.

3 Zapewnienie jakości

3.3.1 Wpływ krytyczny na elektrodę odniesienia



Rys. 17: Elektroda odniesienia

(1) Redukcja

- uziemienie
- wilgotne złącze i kabel
- nieprawidłowe okablowanie
- warstwą półprzewodząca nieusuniętą

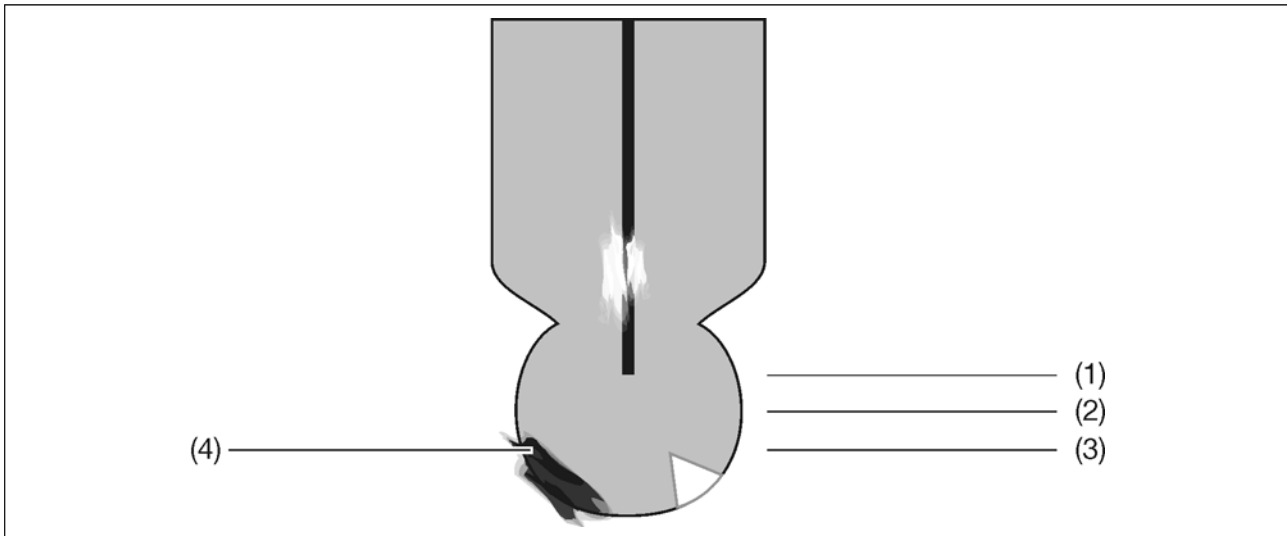
(2) Zanieczyszczenie

- siarczek
- cyjanek
- amoniak
- metale ciężkie
- środki redukujące

(3) Zablokowanie

- powłoki
- smar
- białko
- substancje organiczne
- wysychanie powierzchni
- siarczki

3.3.2 Wpływ krytyczny na elektrodę pH



Rys. 18: Elektroda pH

- | | |
|---|------------------------|
| (1) Starzenie się | (3) Mechaniczna |
| - wysoka temperatura | - pęknięcia włoskowate |
| - bardzo wysokie lub niskie wartości pH | - piasek |
| | - kamienie |
| | - wstrząsy/wibracje |
| (2) Chemiczne | (4) Powłoki |
| - kwas fluorowodorowy pH <5 | - wapno |
| - silna zasada, NaOH | - gips |
| - silne kwasy, kwas chlorowodorowy | - olej |
| | - białko |

3 Zapewnienie jakości

3.4 Czyszczenie

Jeśli zachowanie układu pomiarowego wskazuje na wadliwe działanie elektrody, najbardziej efektywnym sposobem usunięcia usterki jest czyszczenie. Użyty środek czyszczący zależy w zasadzie od rodzaju zanieczyszczenia. W większości przypadków do usunięcia smaru i oleju wystarczy ciepła woda z dodatkiem płynu do mycia naczyń. Osady wapienne lub tlenku żelaza mogą być usunięte za pomocą octu, kwasu cytrynowego lub rozcieńczonego kwasu solnego.

Nigdy nie należy czyścić membrany mechanicznie. Nawet wycieranie lub suszenie membrany może prowadzić do błędów w funkcji pomiarowej.

Po czyszczeniu, przepłukać elektrodę wodą dejonizowaną (destylowaną).

3.5 Jak często kalibrować elektrodę pH?

Zaleca się, aby kalibracja była przeprowadzana po każdej czynności konserwacyjnej (np. czyszczenie lub wymiana elektrody), najpóźniej po około 3 do 4 tygodniach pracy.

3.6 Jak przechowywać elektrodę pH?

Elektrody mają ograniczony okres przydatności do użycia. Elektrody powinny być zużyte w ciągu około roku.

Nie należy pozostawiać elektrody podłączonej do wyłączzonego urządzenia przez dłuższy czas. Zużyta elektrodę należy dokładnie oczyścić i przechowywać.

Przechowując elektrodę:

- zamknąć otwór wlewu paliwa, jeśli jest.
- napęlić kapturek ochronny roztworem elektrolitu
- włożyć oczyszczoną elektrodę do kapturka ochronnego
- podczas dłuższego przechowywania należy regularnie sprawdzać, czy w kapslu ochronnym znajduje się wystarczająca ilość elektrolitu.

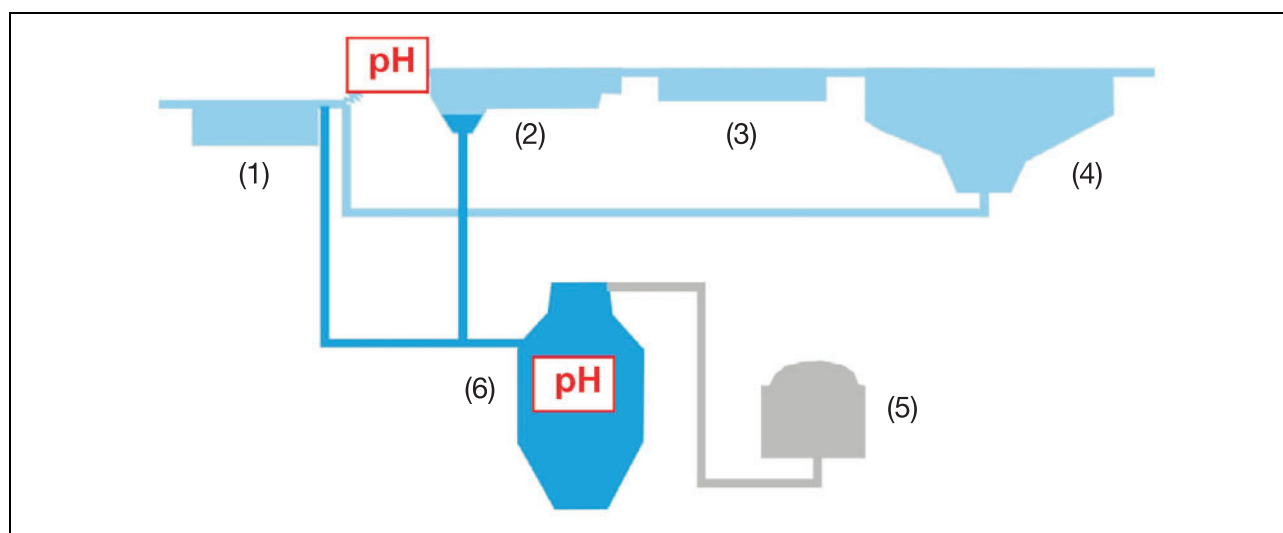
Przechowywać elektrodę w taki sposób, aby wilgoć nie dostała się do złącza.

Pomiary pH znajdują zastosowanie we wszystkich dziedzinach techniki i ochrony środowiska. W zależności od zastosowania, pomiar odbywa się w laboratorium, na miejscu za pomocą ręcznego miernika lub w sposób ciągły, np. w procesach technologicznych.

Poniższe praktyczne zastosowania powinny być szczegółowo omówione. Pomiar wartości pH:

- oczyszczalnie ścieków
- baseny
- galwanizernie
- elektrownie
- systemy zaopatrzenia w wodę
- zbiorniki

4.1 Oczyszczalnie ścieków



Rys. 19: Schemat oczyszczalni ścieków komunalnych

- | | |
|--------------------------------|------------------------------|
| (1) Separator piasku | (4) Basen po klarowaniu wody |
| (2) Basen wstępnego klarowania | (5) Biotower |
| (3) Zbiornik osadu czynnego | (6) Gasholder |

Niektóre urządzenia do pomiaru pH stosowane w oczyszczalniach ścieków są narażone na ekstremalne obciążenia:

- Woda jest bardzo zanieczyszczona. W niektórych przypadkach zawarte substancje lub warunki fizyczne narażają czujniki, które są używane na obciążenia.
- Atmosfera korozyjna ma wpływ na elektroniczną część zestawu pomiarowego.
- Prace konserwacyjne muszą być możliwe nawet w trudnych warunkach.

W Niemczech dostępne są specyfikacje ATV dla analizy wody. Pomiar pH opisany jest w specyfikacji M 256.

4 Zastosowanie

4.1.1 Dopływ do zakładu

Pomiar pH na wlocie do oczyszczalni służy ochronie systemu kanalizacyjnego i budowli. Ścieki o wartości pH poniżej 6 lub powyżej 9 powodują kosztowne straty materialne. Z reguły krótkotrwałe przekroczenie lub spadek poniżej dopuszczalnego zakresu pH nie stanowi żadnej szkody. Większe ilości wody w zbiornikach instalacji są wystarczające do odpowiedniego rozcieńczenia i neutralizacji mniejszych ilości kwasów lub zasad. Jednak w przypadku długotrwałych lub częstych naruszeń należy znaleźć przyczynę i wyeliminować dopływy. Aby monitoring dopływu był skuteczny, musi on działać w sposób ciągły, przez całą dobę. Do pomiaru wymagany jest zainstalowany na stałe system pomiarowy z odpowiednimi urządzeniami rejestrującymi.

Konfiguracja pomiarów

Duże ilości zanieczyszczeń włóknistych, jak również smaru i oleju stanowią problem dla pomiaru pH, ponieważ zaplatają się lub tworzą powłokę na elektrodzie pH. Zanieczyszczone w ten sposób elektrody stają się bardzo powolne i dają fałszywe wartości pomiarowe.

Armatura musi mieć możliwie gładki trzon i być swobodnie zawieszona w miejscu o najlepszym możliwym przepływie wody. Wszelkie splątane włókna na armaturze muszą być usuwane w regularnych odstępach czasu.

Aby uniknąć szybkiego zatykania się elektrody odniesienia, powinna ona posiadać pierścieniową membranę. Zasadniczo, zaleca się czyszczenie elektrody co 14 dni, w zależności od obciążenia. Osady tłuszczu i oleju mogą być łatwo usunięte za pomocą niewielkiej ilości płynu do mycia naczyń i ciepłej wody.

W oczyszczalniach ścieków, uderzenia pioruna są jedną z najczęstszych przyczyn poważnych uszkodzeń instalacji pomiarowej. Z tego powodu przetwornik musi być wyposażony w dobrą ochronę przed przepięciami.

4.1.2 Biotower

Ogólne

Dodatkowym punktem pomiarowym dla wartości pH jest osad w biotowarze. Wartość pH ma istotny wpływ na aktywność mikroorganizmów. Mikroorganizmy występujące w tym beztlenowym procesie reagują znacznie bardziej wrażliwie na warunki otoczenia niż formy tlenowe. Już przy niewielkich zmianach pH jedne populacje zanikają, a inne powstają.

Przy wartości pH poniżej 7 (punkt neutralny) osad ulega rozkładowi (osad kwaśny) i powstają brzydko pachnące gazy rozkładowe (m.in. siarkowodór). Pożądana redukcja objętości przebiega jeszcze wolniej i tylko w ograniczonym zakresie. Powstały w ten sposób szlam jest mulisty i trudny do odwodnienia.

W warunkach zasadowych (alkalicznych), w zakresie pH = 7 do pH = 8, następuje pożądaný bezwonny rozkład metanu. Dokładna kontrola i regulacja wartości pH jest tutaj niezbędnym warunkiem optymalnej produkcji gazu metanowego.

Konfiguracja pomiarów

Stały monitoring pH może być realnie osiągnięty tylko przy użyciu czujnika zamontowanego bezpośrednio w głównym rurociągu, czyli przy stałej konfiguracji pomiarowej. Przy takich pomiarach czujnik jest narażony na zwiększone obciążenia:

- Wysoka zawartość substancji stałych w osadzie prowadzi do silnego zanieczyszczenia.
- Nadmierne ciśnienie obciąża układ odniesienia systemu pomiaru pH.
- Siarkowodór zanieczyszcza układ odniesienia.

Pomiary kontrolne

Kontrole ustalonych ustawień pomiarowych muszą być przeprowadzane bezpośrednio w ściekach, czyli w kanale lub zbiorniku. Procesy degradacji biologicznej lub np. reakcje redoks mogą łatwo podważyć wynik pomiaru w laboratorium, niezależnie od tego, jak precyzyjny on jest. Lepszym rozwiązaniem jest pomiar na miejscu za pomocą ręcznego miernika.

4.2 Baseny pływackie

W Niemczech kontrola wody w basenie jest określona w § 11 federalnej Ustawie o Epidemiach oraz w przepisach dotyczących basenów w poszczególnych krajach związkowych. Norma DIN 19643 zawiera bardziej szczegółowe informacje na temat wartości pH i zawartości chloru. Wartość pH i zawartość chloru są tutaj najważniejszymi parametrami. Wartość pH musi mieścić się w zakresie od 6,5 do 7,5.

Przy wartości pH powyżej 7, zasady absorbują część kwaśnego środka dezynfekującego. Im wyższa wartość pH, tym słabsze działanie środka dezynfekującego.

Przykład

Przy pH = 8 stężenie kwasu podchlorawego zmniejsza się do 30%. Ponadto wysokie wartości pH redukują działanie środków flokulacyjnych i sprzyjają tworzeniu się osadów na ścianach basenu. Przy wartościach pH 8 i wyższych zasady ostatecznie niszczą naturalną ochronę skóry.

Przy zbyt niskich wartościach pH kwasy atakują materiał basenu i również ze swojej strony zmniejszają działanie środka flokulacyjnego i zwiększają powstawanie chloru kombinowanego (chloraminy).

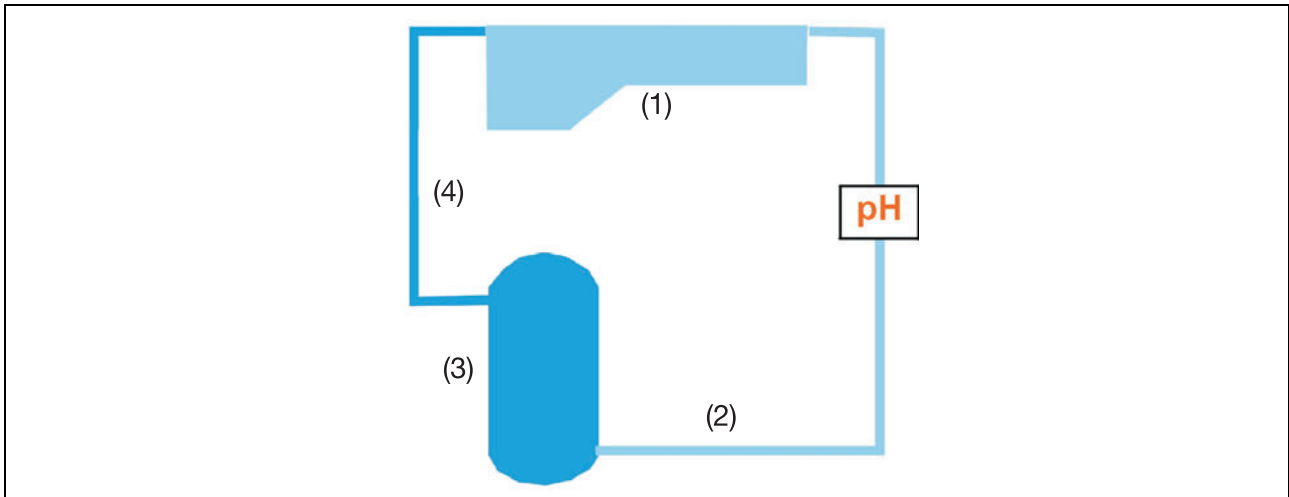
wartość pH	Efekt
8.5	Podrażnienie skóry
8.0	Zmętnienia wapna
7.5	Zaburzona flokulacja Al
7.0	Zapach z krytego basenu
6.5	Zjawiska korozji
6.0	Zaburzona flokulacja

Tabela 3: Wartości pH i ich skutki

Pomiar

Regulator pH w stacji uzdatniania wody dostosowuje wartość pH do optymalnej wartości około pH = 7,2. Taka wartość pH zapewnia ekonomiczną pracę instalacji. Regulacja odbywa się poprzez stopniowe dodawanie kwasu lub zasady. Punkt pomiarowy znajduje się z reguły pomiędzy osadnikiem włóknistym a filtrem. Pomiar może być jednak dokonany również bezpośrednio w basenie.

4 Zastosowanie



Rys. 20: Pomiar pH w basenie pływackim

- | | |
|--------------------|----------------------|
| (1) Basen pływacki | (3) Filtr |
| (2) Surowa woda | (4) Woda oczyszczona |

Elektroda pH jest w niewielkim stopniu narażona na działanie wszelkich zanieczyszczeń znajdujących się w wodzie basenowej. Najlepsze właściwości pomiarowe mają systemy elektrod z roztworem elektrolitu (ewentualnie lekko zagęszczonym) i membranami ceramicznymi. Zastosowana konstrukcja musi być dostosowana do nadciśnienia, nawet jeśli jest ono niewielkie, w mierzonym rurociągu. Elektrody z elektrolitem odniesienia w żelu starzeją się bardzo szybko. Poza częstszymi wydatkami na nowe elektrody, powoduje to również wzrost kosztów konserwacji i gorsze wyniki pomiarów.

4.3 Zakłady galwanizacyjne

Pomiar pH jest wykorzystywany do monitorowania kąpeli galwanicznych i procesów dekontaminacji.

4.3.1 Kąpiele galwaniczne

W kąpeli galwanicznej na przedmioty wykonane z metali nieszlachetnych, takich jak cynk lub żelazo, nakładana jest powłoka ochronna. Może to być na przykład powłoka miedziana lub niklowa. Powłoka cynkowa może działać jako ochrona antykorozyjna w stosunku do żelaza, co widać na przykładzie cynkowania karoserii samochodowych.

Powłoka metalowa jest zwykle nakładana elektrolitycznie w specjalnych kąpielach. Niektóre przykłady tego typu procesów to:

- **Kwaśna kąpiel miedziowa:**
Połączony roztwór kwasu siarkowego i siarczanu miedzi.
- **Kąpiel miedziowa cyjankowa:**
Roztwór cyjanku miedzi, cyjanku sodu i węglanu sodu.
- **Kąpiel difosforanowo-miedziowa:**
Prawie neutralny roztwór dwuhydrofosforanu potasu, dwuwodorofosforanu miedzi, amoniaku i dodatków nabłyszczających.
- **Kąpiel niklowa:**
Roztwór siarczanu niklu, chlorku niklu i kwasu borowego o pH w zakresie od pH = 3,5 do pH = 4,5.
- **Kwaśna kąpiel cynkowa:**
Siarczan cynku, chlorek cynku, siarczan sodu i kwas siarkowy o pH w zakresie od pH = 3 do pH = 4.
- **Alkaliczna kąpiel cynkowa:**
Roztwór cyjanku cynku, cyjanku sodu i wodorotlenku sodu.

Pomiar

Kąpiele galwaniczne stawiają szczególne wymagania dla pomiaru pH, zwłaszcza przy pomiarze ciągłym.

Elektrochemiczny pomiar pH polega na pomiarze napięcia w zakresie od setnych do kilku dziesiątych części wolta. Płynący tu prąd jest pomijalnie mały. W przypadku powłoki galwanicznej, jeśli do kąpeli przyłożone zostanie napięcie większe niż 1V, popłyną prądy do 10A na dm², a jeśli układ pomiarowy jest uziemiony, to prąd popłynie przez elektrodę odniesienia. W tym przypadku wskazanie wartości mierzonej zależy od napięcia procesu galwanizacji.

Kolejnym problemem jest temperatura, która może osiągnąć 80°C. Jako zasadę można przyjąć, że wzrost temperatury o 10°C skraca o połowę żywotność elektrody. Wymagane są specjalne elektrody wysokotemperaturowe, szczególnie w górnym zakresie temperatur.

4 Zastosowanie

4.3.2 Dekontaminacja

Dekontaminacja cyjanów

Usuwanie cyjanów ze ścieków jest kolejnym przykładem przemysłowego zastosowania pomiaru pH. Ścieki zawierające cyjanki są poddawane oczyszczaniu w instalacjach o ciągłym przepływie. Oczyszczalnie te składają się z następujących elementów:

- reaktor (zbiornik)
- mikser (mieszadło)
- system pomiarowo-kontrolny (zbieranie różnych parametrów)
- jednostka dozująca (zawory i pompy)
- zbiornik chemiczny (zbiornik magazynowy) oraz
- zbiornik koncentratu (magazyn pośredni)

Cyjanek i macierzysty związek cyjanowodoru (HCN) są substancjami niezwykle toksycznymi. Powodem ich toksyczności jest to, że obie substancje tworzą bardzo stabilne związki z komórkami (enzymami) ludzkiego organizmu, które zawierają metale ciężkie, tak że działanie tych komórek zostaje zahamowane. Z tego powodu jest absolutnie konieczne, aby cyjanki były usuwane ze ścieków. Wodny roztwór cyjanowodoru jest ogólnie bardziej znany jako kwas pruski.

Odkazanie ścieków zawierających cyjanki odbywa się w reakcjach częściowych, które są opisane poniżej:

- utlenianie cyjanu do chlorocyjanu
- hydroliza chlorocyjanu do cyjanianu
- utlenianie cyjanianu do kwasu węglowego i azotu.

Dekontaminacja

Jak już wyjaśniono na początku, dekontaminacja jest przeprowadzana w oczyszczalniach z przepływem ciągłym. Ścieki są tu najpierw wprowadzane do reaktora. Do dekontaminacji wymagana jest wartość pH wynosząca co najmniej $\text{pH} = 10$, która jest tutaj regulowana. W kwaśnych zakresach pH tworzy się cyjanowodor.

Po dodaniu roztworu podchlorynu sodu cyjanek przekształca się w chlorocyjan (CICN) (reakcja 1). Chlorocyjan jest podobnie toksycznym gazem o dużej rozpuszczalności w wodzie (25 litrów gazu CICN/litr wody).

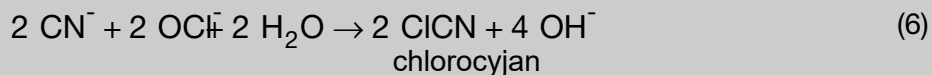
W kolejnym etapie reakcji chlorocyjan jest przekształcany w nietoksyczny cyjanian (CNO^-). Reakcja ta zachodzi tylko przy bardzo wysokich wartościach pH. Ponieważ przebieg pierwszej częściowej reakcji nie jest zależny od pH, wysoka wartość pH jest regulowana na samym początku odkazania. Ogólnie rzecz biorąc, całkowita reakcja jest przeprowadzana z 20% nadmiarem NaOCl.

W warunkach opisanych na początku, odkazanie kończy się w ciągu maksymalnie 20 minut. Jednakże, organy wydające zezwolenia nalegają na czas trwania od 40 do 60 minut, aby zapewnić, że cały cyjanek został przekształcony.

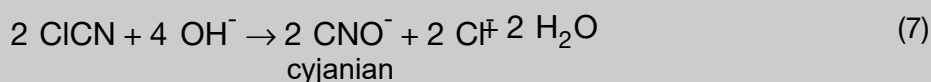
W ostatniej sekcji, otrzymany powyżej cyjanian jest utleniany do kwasu węglowego i azotu przy wartościach pH około 7-8. Reakcja ta jest zakończona w ciągu 30 minut (reakcja 3).

Po zakończeniu dekontaminacji następują kolejne etapy neutralizacji, sedymentacji, prasowania na filtrach i kontroli końcowej, po czym oczyszczone ścieki trafiają do systemu kanalizacyjnego.

Reakcja 1:



Reakcja 2:



Reakcja 3:



Redukcja chromianów

W procesie redukcji chromianów toksyczne jony chromianowe są przekształcane w jony chromu (III). Chromian jest wytwarzany w:

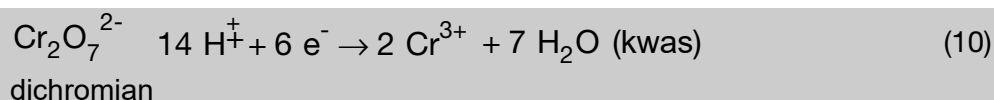
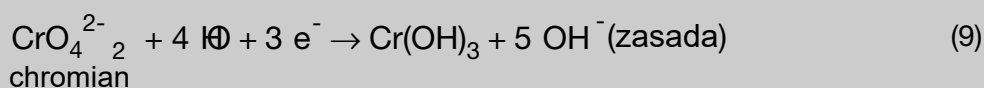
- procesy elektrolizy (chrom błyszczący i twardy)
- kąpiele trawiące i wytrawiające
- produkcja aluminium
- kąpiele chromowe

Dekontaminacja

Chromian jest usuwany ze ścieków w środowisku kwaśnym. W zależności od wartości pH, chromian (CrO_4^{2-}) tworzy się w odczynie alkalicznym, a dichromian ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) w odczynie kwaśnym.

Wartość pH i napięcie redox są mierzone w reaktorze. Jeśli wartość pH jest wyższa niż 2,5, jest ona dostosowywana do wartości 2,5 za pomocą rozcieńczonego kwasu siarkowego lub kwasu solnego. Stała wartość pH jest niezbędna do ilościowego przekształcenia reakcji. Podczas procesu oczyszczania z chromianów należy zadbać o to, aby do instalacji nie były doprowadzane inne kwaśne ścieki.

Przemiana toksycznych związków chromu (VI) w związki chromu (III) przebiega zgodnie z następującymi równaniami reakcji:



4 Zastosowanie

4.4 Elektrownie

W elektrowniach woda jest używana do wytwarzania pary. Aby uniknąć niebezpiecznych osadów¹, woda kotłowa musi być wolna od substancji rozpuszczonych, jedyną dopuszczalną substancją jest środek alkalizujący, taki jak amoniak. Jeśli para jest zbierana i skraplana, kondensat może być ponownie użyty jako woda zasilająca kocioł. Kondensat ten jest praktycznie jak woda destylowana.

Czysta woda jest bardzo agresywna, szczególnie o wartości poniżej $\text{pH} = 7$. Uszkodzenia spowodowane korozją mogą spowodować straty materialne. Problem stanowi fakt, że czysta woda powoduje również poważne problemy pomiarowe. Nawet niewielkie zanieczyszczenia mogą znacząco wpłynąć na wartość pH , a pobranie próbki do pomiaru jest praktycznie niewykonalne. Pomiar pH musi być przeprowadzony w przepływie.

Konfiguracja pomiarów

Analiza wody w zbiorniku jest opisana w specyfikacji DVGW (Niemieckie Stowarzyszenie Gazu i Wody). Do pomiaru pH wymagane są specjalne urządzenia pomiarowe.

Zanieczyszczenie

Wszystkie elementy zestawu pomiarowego, które mają kontakt z wodą, armatura i cewa przepływowa, muszą być wykonane ze stali nierdzewnej. Jeśli konieczne są elementy z tworzywa sztucznego, nie mogą one wydzielać żadnych substancji do wody. Elektroda musi zawierać neutralny elektrolit; elektroda odniesienia zawierająca chlorek srebra może na przykład reagować kwasowo. Idealnym układem jest układ dwuelektrodowy, w którym elektroda odniesienia jest zamontowana za elektrodą pomiarową w przepływie. Ze względu na stosunkowo wysoką rezystancję wody, zaleca się stosowanie elektrody o niskiej rezystancji membrany. Membrana powinna mieć również jak najmniejszą rezystancję, np. membrana pierścieniowa. W przypadku membran ceramicznych, rezystancja znacznie wzrasta na skutek wnikania wody. Roztwór elektrolitu musi być wolny od srebra. Rozpuszczalność chlorku srebra ulega gwałtownemu zmniejszeniu w kontakcie z roztworem elektrolitu. Trudne do rozpuszczenia osady chlorku srebra tworzą się w membranie (punkt styku elektrolitu z wodą).

Woda z kotła ma przewodność poniżej $\lambda = 50 \mu\text{S}/\text{cm}$, tak że zwykły przetwornik pH jest wystarczający do pomiaru. Przewodność w kondensacie może być poniżej $\lambda = 1 \mu\text{S}/\text{cm}$. W tym przypadku zalecany jest przetwornik z wejściem wysokoimpedancyjnym dla elektrody odniesienia. Układ pomiarowy musi być dobrze uziemiony, aby ładunki elektryczne mogły być odprowadzane.

Przepływ

Każda elektroda pH reaguje na przepływ wody. Im niższa przewodność i wyższa prędkość przepływu, tym efekt ten jest bardziej wyraźny. Niska przewodność wody zasilającej kotły, a w szczególności kondensatu, może łatwo zmienić wartość pomiarową o kilka dziesiątych jednostki pH , a nawet o jedną jednostkę pH . Regulacja prędkości przepływu w naczyniu pomiarowym jest tutaj skutecznym rozwiązaniem.

Metody alternatywne

Alternatywnie możliwe jest oszacowanie wartości pH wody na podstawie wartości przewodności lub zawartości amoniaku. Wartość przewodności informuje jednak tylko o maksymalnym zakresie, w jakim wartość pH może odbiegać od punktu neutralnego ($\text{pH} = 7$). Na podstawie wartości przewodności nie można jednoznacznie stwierdzić, czy woda reaguje kwasowo czy zasadowo. Szacunki na podstawie zawartości amoniaku mogą łatwo doprowadzić do zbyt wysokich szacunkowych wartości pH .

¹ Powłoka na ścianach kotła działa jako izolacja cieplna i zwiększa zużycie energii. W przypadku pęknięcia części powłoki może dojść do lokalnego przegrzania wody w kotle, co w pewnych okolicznościach może doprowadzić do wybuchu kotła.

4.5 Systemy zaopatrzenia w wodę pitną

Ogólne

Pomiar pH wody pitnej pomaga w utrzymaniu higieny i ochronie systemu rurociągów. Istotną informacją, którą dostarcza wartość pH, jest równowaga wapna i kwasu węglowego. Rozpuszczone w wodzie wapno znajduje się w stanie równowagi chemicznej z rozpuszczonym dwutlenkiem węgla. Ilość wapna i dwutlenku węgla zależy od użytej wody naturalnej. Jeśli woda zawiera zbyt mało dwutlenku węgla, osadza się w niej wapno i tworzy powłokę na rurze doprowadzającej wodę. Jeśli ten stan utrzymuje się przez dłuższy czas, rura wodociągowa ulega zamarznięciu. Czynnikiem krytycznym jest nadmiar kwasu węglowego, który rozpuszcza powłokę wapienną. Bez powłoki ochronnej materiał rurociągu jest narażony na korozję. W przeszłości w wyniku uwolnienia metali ciężkich lub przedostania się zanieczyszczonej wody ludzie wielokrotnie doznawali uszczerbku na zdrowiu, a w skrajnych przypadkach umierali.

Konfiguracja pomiarów

Optymalnym stanem jest, gdy wartość pH odpowiada wartości pH nasycenia wapnia. Jest to wartość obliczana na podstawie składu wody. Jeśli wartość pH wody odpowiada tej wartości, nie dochodzi do osadzania się wapna ani do rozpuszczania wapiennej powłoki ochronnej.

Zgodnie z niemieckimi przepisami dotyczącymi wody pitnej wartość pH musi mieścić się w zakresie od pH = 6,5 do pH = 9,5. Zdolność rozpuszczania wapna (moc rozpuszczania wapna) na wylocie z wodociągu nie może przekraczać wartości $ss(CaCO_3) = 5\text{mg/l}$; wymóg ten uważa się za spełniony, jeśli wartość pH na wylocie z wodociągu przekracza pH = 7,7. Przy mieszaniu wody z dwóch lub więcej wodociągów zdolność rozpuszczania wapnia w systemie dystrybucji nie może przekraczać wartości 20mg/l.

Zdolność rozpuszczania wapnia i wartość pH dla równowagi wapno-kwas węglowy są wartościami, które można obliczyć na podstawie składu wody.

Pomiar pH zapewnia, że wartość pH wody odpowiada wartości pH nasycenia wapnem i że wartość pH = 7,7 jest przekroczona. Jeśli wartość pH jest zbyt niska, woda musi zostać uzdatniona poprzez odpowiedni proces odkwaszania.

Przepisy dotyczące wody pitnej określają, że metoda pomiarowa stosowana do pomiaru pH musi mieć dokładność 0,2 jednostki pH i precyzję 0,2 jednostki pH.

Przy doborze elektrody największy wpływ mają takie parametry jak: ciśnienie wody, prędkość przepływu i przewodność.

Ponieważ wpływ zanieczyszczeń nie ma większego znaczenia, elektroda o odpowiedniej odporności ciśnieniowej, z żelowym elektrolitem odniesienia i ceramiczną membraną, jest odpowiednia do tego zastosowania.

Jednopunktowa kalibracja sprawia, że zwykle czasochłonny proces ustawiania i usuwania jest zbędny, chroni system pomiarowy i redukuje wpływ przepływu wody pitnej.

Pomiar porównawczy

Różnice ciśnień mogą być znaczące dla interpretacji pomiarów porównawczych. Wpływ dwutlenku węgla na pH wody zależy również od ciśnienia wody. W rurociągu może ono wynosić 6 i więcej barów. Im wyższe ciśnienie, tym woda reaguje bardziej kwasowo. Jeśli ciśnienie spada (np. podczas pobierania próbki), dwutlenek węgla wytrąca się, a zmierzona wartość pH wzrasta.

4 Zastosowanie

4.6 Zbiorniki wody pitnej

Ogólne

Nakłady na uzdatnianie wody pitnej zależą od dostępnej wody naturalnej. Źródłem wody pitnej są na przykład zbiorniki wody pitnej lub zapory wodne. Charakter wody w sieci wodociągowej jest zazwyczaj bardzo stały. W zbiorniku wodnym sama pogoda może wpływać na stan wody (długie okresy suszy, obfite opady deszczu). Wysoka podaż substancji odżywczych może w ciągu kilku dni doprowadzić do masowego rozwoju fitoplanktonu (glonów). Równie szybko mogą one ponownie obumrzeć. Spływ wód burzowych może mieć wpływ w ciągu kilku godzin. W związku z tym do monitorowania zbiornika potrzebne są urządzenia pomiarowe, które mogą szybko i bez zbędnego wysiłku dostarczyć informacji na temat stanu wody, np. mętności, zawartości tlenu, wartości pH, przewodności elektrycznej i temperatury wody.

Konfiguracja pomiarów

Nie występują realne problemy z pomiarem. W zależności od punktu pomiarowego, wystarczające jest ustawienie pomiarowe z armaturą zanurzeniową lub przepływową.

5.1 Metody elektrochemiczne

Elektroda antymonowa i bizmutowa

Elektrody szklane są niezwykle uniwersalne. Specjalne rodzaje szkła rozszerzają zakres ich stosowania na obszar silnie alkaliczny lub roztwory kwasu fluorowodorowego. Mimo to, na tę technikę pomiarową nakładane są pewne ograniczenia. Kiedy wartość pH jest zbyt niska, kwas fluorowodorowy atakuje nawet najlepsze szkło i nawet wytrzymała elektroda szklana nie osiąga takiej niezawodności jak elektroda metalowa. Elektroda antymonowa może sprostać takiemu zakresowi ekstremalnych warunków pracy. Elektroda ta posiada pręt wykonany z metalu antymonowego. Potencjał tworzy się na powierzchni metalu. Jednakże, w przypadku antymonu, równowaga zależy od aktywności jonów wodorotlenkowych, z których można obliczyć aktywność jonów wodorowych, poprzez iloczyn jonowy wody.

Elektrody antymonowe są bardzo wytrzymałe, zarówno mechanicznie jak i chemicznie. Nadają się do pomiarów w kwasie fluorowodorowym lub do monitorowania w roztworze osadu wapiennego.

Zależność pomiędzy potencjałem elektrycznym a wartością pH nie jest tak liniowa jak w przypadku elektrody szklanej. Elektrody antymonowe mogą być stosowane w temperaturach do 80°C, w zakresie od pH = 1 do pH = 10. Zero systemu elektrody antymonowej znajduje się w okolicach $pH_0 = 0 \pm 1,5$. Nachylenie jest zwykle w zakresie pomiędzy $k' = 51mV$ i $k' = 60mV$ na pH.

W podobny sposób jak elektroda antymonowa, półmetal bizmut może być również stosowany do pomiarów pH w zakresie od pH = 6 do pH = 10.

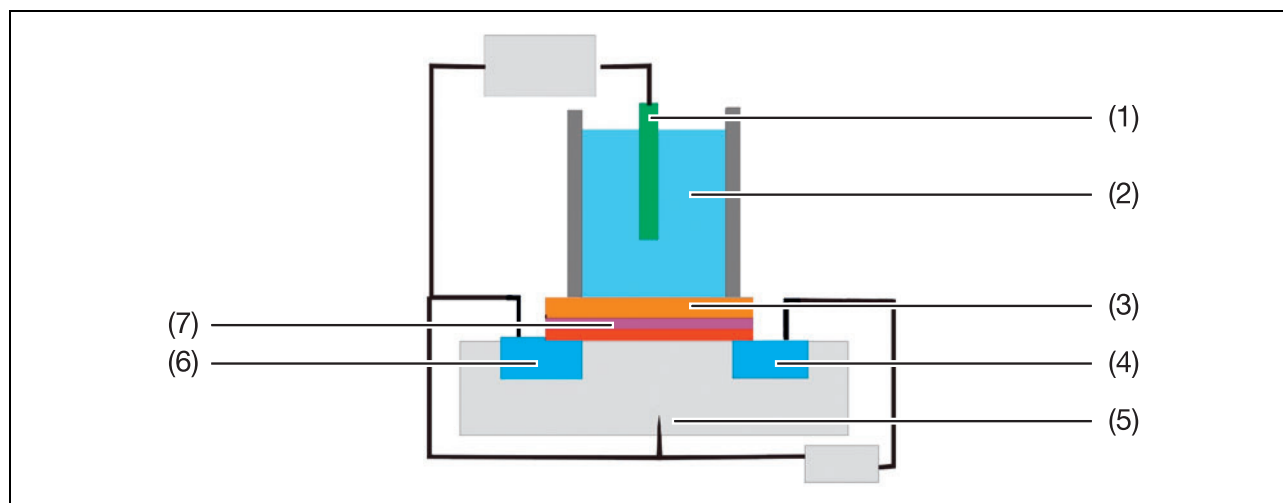
Przetwornik dla elektrod antymonowych i bizmutowych musi być dostosowany do zera systemu, które odbiega od zera dla elektrod szklanych. W tym przypadku odpowiednim typem jest np. przetwornik JUMO dTRANS pH 01.

5 Inne metody pomiaru pH

ISFET

ISFET to skrót od angielskiego terminu ion selective field effect transistor. Czujniki te różnią się od siebie nie tyle materiałem membrany, co raczej konstrukcją.

Do wysokoimpedancyjnego pomiaru pH z elektrodami szklanymi wymagany jest wysokiej klasy wzmacniacz instrumentalny (tranzystor). Normalne przyrządy mają oporność co najmniej $10^{12} \Omega$. Jedną z przyczyn tego stanu rzeczy jest wysoka oporność membrany szklanej. Wzmacniacz jest często montowany w przyrządzie, w oprawie lub w oddzielnej jednostce instalowanej pomiędzy elektrodą a przyrządem. Im większa odległość pomiędzy membraną a wzmacniaczem, tym bardziej powolna i niereagująca jest transmisja sygnału. Przy długiej drodze transmisji, każda zmiana wartości pH oznacza czasochłonne generowanie i przemieszczanie ładunków elektrycznych.



Rys. 21: Czujnik ISFET

- | | |
|---|------------------|
| (1) Elektroda odniesienia | (5) Podłoże p-Si |
| (2) Medium pomiarowe | (6) Źródło n-Si |
| (3) obszar bramki z powłoką wrażliwą na jony H^+ (NP. Ta_2O_5) | (7) Izolacja |
| (4) Odpływ n-Si | |

W przypadku czujnika ISFET, membrana tworzy jedną całość ze wzmacniaczem. Jedną z zalet tego układu jest dobra odpowiedź i zmniejszona podatność na zakłócenia. Ponieważ miniaturyzacja tranzystorów nie stanowi problemu, czujniki ISFET są interesującą alternatywą w dziedzinie zastosowań biologicznych i medycznych.

W zależności od materiału membrany, czujniki ISFET mają ograniczony zasięg, gorszą liniowość, krótszy czas życia, mniejszą niezawodność, a w niektórych przypadkach są wrażliwe na światło. Są to niewątpliwie niektóre z powodów, dla których do tej pory czujniki ISFET były używane głównie do pomiarów operacyjnych za pomocą przyrządów ręcznych oraz do pomiarów laboratoryjnych w biologii i medycynie.

Wreszcie, do pomiaru pH za pomocą ISFET-ów potrzebna jest również elektroda odniesienia. Może ona być zaprojektowana jako konwencjonalny układ odniesienia, co w pewnym stopniu zaprzecza głównej zaletce ISFET. Dotychczas inne rozwiązania wykorzystujące technologię ISFET, znane pod nazwą REFET (reference field effect transistor), nie wykazywały odpowiedniej stabilności długoterminowej.

5.2 Metody optyczne

Kolorymetria

Najprostsza konfiguracja pomiarowa składa się ze słońca (światła dziennego) jako źródła światła, wskaźnika pH i ludzkiego oka. Wystarczy wlać próbkę wody do szklanego pojemnika (kuwety) i dodać do niej roztwór wskaźnika. Roztwór wskaźnika składa się z substancji chemicznej, która wykazuje różne kolory w zależności od wartości pH. Wartość pH można łatwo określić poprzez porównanie zabarwienia ze skalą barwną. Jest to popularna metoda pomiarowa dla indywidualnych pomiarów, np. w prywatnych basenach.

Kolorymetria nie jest w stanie sprostać wymaganiom wysokiej dokładności. Zmierzona wartość zależy również od poziomu światła dziennego i wrażliwości wzroku użytkownika na kolory. W zależności od wskaźnika, substancje zawarte w próbce, a nawet tylko rozpuszczone sole, mogą powodować zafałszowanie koloru. Zakres pomiarowy często obejmuje tylko wąski zakres pH.

Pasek wskaźnikowy

Pomiar pH za pomocą paska wskaźnikowego działa podobnie jak metoda kolorymetryczna. Wskaźnik pH jest po prostu naniesiony na pasek z tworzywa sztucznego jako nośnik. W celu dokonania pomiaru należy jedynie zanurzyć pasek w roztworze testowym, a następnie określić wartość pH poprzez porównanie z tabelą kolorów.

Dzięki zastosowaniu kombinacji kilku wskaźników, niektóre patyczki testowe mają naprawdę szerokie zakresy. Oprócz znanych problemów związanych z kolorymetrią, mogą wystąpić dodatkowe odchylenia pomiarowe wynikające z krwawienia wskaźnika. Dlatego wskaźnik pH jest czasami chemicznie związany z materiałem nośnym, aby uniknąć krwawienia.

Niepewność metody kolorymetrycznej lub paska wskaźnikowego jest znacznie większa niż w przypadku metod elektrochemicznych. Dostępne w handlu paski wskaźnikowe mają rozdzielczość $\Delta\text{pH} = 0,5$ lub gorszą.

Fotometria

Fotometryczny pomiar pH również działa na tej samej zasadzie co kolorymetria. Pomiar intensywności barwy jest tu jednak dokonywany za pomocą fotometru. Przyrządy te zawierają lampę jako źródło światła i krzemową fotokomórkę jako odbiornik światła. Fotometryczny pomiar pH daje bardziej powtarzalne wartości niż kolorymetria. Ponadto, rozdzielczość mierzonej wartości jest lepsza dzięki wyższej czułości odbiornika światła. Pomiar za pomocą indykatora czerwieni fenolowej jest metodą pomiarową szeroko stosowaną w sektorze basenowym.

6 Aspekty prawne

Oczyszczalnie ścieków wymagają zezwolenia urzędowego. Wiąże się to z całą listą obowiązków dla zarządcy takiej oczyszczalni. Należą do nich między innymi:

- musi być dostępne pozwolenie na odprowadzenie ścieków wydane przez władze lokalne
- w przypadku prowadzenia nowych prac lub modyfikacji sekcji istniejącego zakładu, należy złożyć nowy wniosek o pozwolenie na odprowadzanie ścieków
- muszą być przestrzegane zalecane wartości dopuszczalne
- na żądanie, ścieki muszą być badane i monitorowane zgodnie z wymogami.
- Zasady prawne są ustanowione w odpowiednich dyrektywach UE, ustawach federalnych i krajowych oraz rozporządzeniach władz lokalnych. Dyrektywy UE wymienione w przeglądzie zostaną wkrótce lub w niedalekiej przyszłości włączone do prawa krajowego.

Z poniższej listy jasno wynika, że planowanie, budowa i uruchomienie oczyszczalni ścieków nie jest łatwym zadaniem i że należy przestrzegać wielu zaleceń i przepisów.

6 Aspekty prawne

6.1 Dyrektywy UE

- 2000/60/WE Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady ustanawiająca ramy wspólnotowego działania w dziedzinie polityki wodnej
- Rozporządzenie w sprawie zmiany przepisów dotyczących wody pitnej, art. 1, Przepisy dotyczące jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (niemieckie przepisy dotyczące wody pitnej, 2001)
- 98/83/WE
Dyrektywa w sprawie wody pitnej
- 91/271/EWG
Oczyszczanie ścieków komunalnych
- 87/217/EWG
Zapobieganie i ograniczanie zanieczyszczenia środowiska azbestem
- 86/280/EWG
Dyrektywa w sprawie wartości dopuszczalnych dla ścieków i wskaźników jakości wód w odniesieniu do zrzutów niektórych substancji niebezpiecznych
- 84/491/EWG
Dyrektywa w sprawie wartości dopuszczalnych dla ścieków i wskaźników jakości wód w odniesieniu do zrzutów heksachlorocykloheksanu (lindanu)
- 84/156/EWG
Dyrektywa w sprawie wartości dopuszczalnych dla ścieków i wskaźników jakości wód w odniesieniu do zrzutów rtęci z sektorów innych niż przemysł elektrolizy chlorków metali alkalicznych
- 83/513/EWG
Dyrektywa w sprawie wartości dopuszczalnych dla ścieków i wskaźników jakości wód w odniesieniu do zrzutów kadmu
- 82/176/EWG
Dyrektywa w sprawie wartości dopuszczalnych dla ścieków i wskaźników jakości wód w odniesieniu do zrzutów rtęci z przemysłu elektrolizy chlorków metali alkalicznych
- 80/778/EWG
Jakość wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi
- 80/68/EWG
Ochrona wód gruntowych przed zanieczyszczeniem
- 79/869/EWG
Metody pomiaru i częstotliwość pobierania próbek oraz analizy wód powierzchniowych przeznaczonych do pozyskiwania wody pitnej
- 76/464/EWG
Zanieczyszczenie wody poprzez odprowadzanie niektórych niebezpiecznych substancji
- 76/160/EWG
Jakość wody w kąpieliskach
- 75/440/EWG
Jakość wód powierzchniowych przeznaczonych do poboru wody pitnej

- ENV 13005: 1999,
Wytyczne dotyczące wyrażania niepewności pomiaru,
czerwiec 1999 r.
- EN 45001: 1989,
Ogólne kryteria działania laboratoriów badawczych,
maj 1989 r.
- IEC 746 Część 2,
Wyznaczanie parametrów pracy analizatorów elektrochemicznych, pomiar wartości pH,
kwiecień 1986
- ISO 10523,
Jakość wody - Określanie pH, 1994r.
- Prof. Sandra Rondinini, Measurement of pH - Definition, standards, and procedures,
IUPAC, Provisional Recommendations, Physical and Biophysical Chemistry Division,
Analytical Chemistry Division, Working Party on Definition of pH Scales, Comments by
31, Draft 6 July 2001.

7 Informacje źródłowe

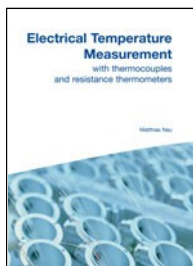
Materiał informacyjny od JUMO - dla początkujących i tych z pewnym doświadczeniem praktycznym

Know-how jest potrzebne nie tylko do tworzenia produktów JUMO, ale także do ich późniejszego zastosowania.

Dlatego też oferujemy naszym użytkownikom szereg publikacji dotyczących aspektów inżynierii kontrolo-pomiarowej

Publikacje te mają na celu zapoznanie krok po kroku z szerokim zakresem zastosowań, zarówno dla początkujących, jak i dla tych, którzy mają już pewne doświadczenie praktyczne. Ilustrują one przede wszystkim ogólne tematy z pewnymi zastosowaniami specyficznymi dla JUMO.

Oprócz literatury technicznej JUMO i nowego oprogramowania do pobrania oferujemy również możliwość zamówienia online naszych broszur i katalogów na CD-ROM.



Elektryczny pomiar temperatury z termoparami i termometrami rezystancyjnymi

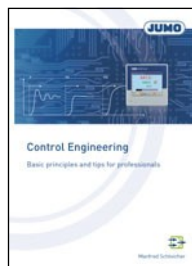
Matthias Nau

FAS 146

Nr katalogowy: 00085081

ISBN: 978-3-935742-07-X

Bezpłatnie



Inżynieria sterowania Podstawowe zasady i wskazówki dla praktyków

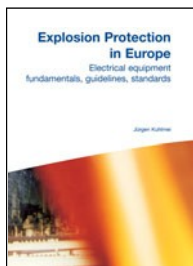
Manfred Schleicher

FAS 525

Nr sprzedaży: 00323761

ISBN: 978-935742-01-6

Bezpłatnie



Ochrona przeciwybuchowa w Europie

Urządzenia elektryczne
podstawy, wytyczne, normy
Jürgen Kuhlmei

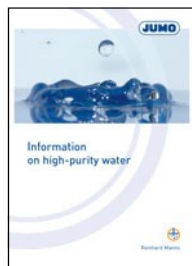
FAS 547

Nr katalogowy:

000414312 ISBN: 978-3-

935742-10-X

Bezpłatnie



Informacje na temat wody wysokiej czystości

Reinhard Manns

FAS 614

Nr sprzedaży:

00403834

Bezpłatnie



Informacje na temat pomiaru potencjału redoks

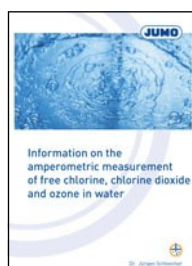
Ulrich Braun

FAS 615

Nr sprzedaży:

00398237

Bezpłatnie



Informacje na temat amperometrycznych pomiarów wolnego chloru, dwutlenku chloru i ozonu w wodzie

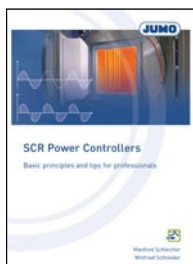
Dr. Jürgen Schleicher

FAS 619

Nr sprzedaży:

00398147

Bezpłatnie



Sterowniki mocy SCR Podstawowe zasady i wskazówki dla profesjonalistów

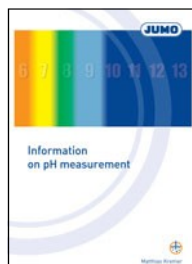
Manfred Schleicher, Winfried Schneider

FAS 620

Nr sprzedaży: 00400481

ISBN: 978-3-935742-05-4

Bezpłatnie



Informacje w sprawie pomiaru pH

Matthias Kremer

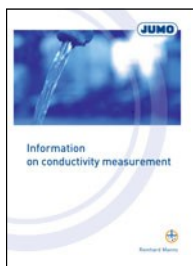
FAS 622

Nr sprzedaży:

00403233

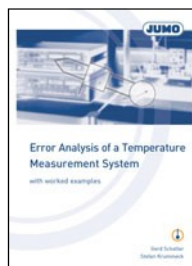
Bezpłatnie

Materiał informacyjny od JUMO - dla początkujących i tych z pewnym doświadczeniem praktycznym



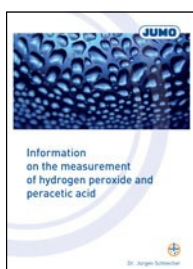
**Informacje
na temat pomiaru
przewodności**
Reinhard Manns

FAS 624
Nr sprzedaży:
00411341
Bezpłatnie



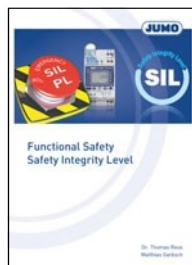
Analiza błędów
System Pomiaru Temperatury
z przykładami praktycznymi *Gerd Scheller, Stefan Krummeck*

FAS 625
Nr sprzedaży: 00415704
ISBN-13: 978-3-935742-13-4
Bezpłatnie



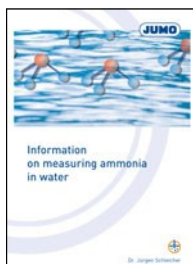
**Informacje na temat pomiaru
nadtlenku wodoru
i kwasu nadoctowego**
Dr. Jürgen Schleicher

FAS 628
Nr sprzedaży:
00420697
Bezpłatnie



Bezpieczeństwo funkcjonalne
Poziom
integralności bezpieczeństwa
Dr. Thomas Reus, Matthias Garbsch

FAS 630
Nr sprzedaży:
00476107
Bezpłatnie



**Informacje
w sprawie pomiaru amoniaku w
wodzie**
Dr. Jürgen Schleicher

FAS 631
Nr sprzedaży:
00485097
Bezpłatnie

Zapraszamy do odwiedzenia naszej strony internetowej www.jumo.net i zapoznania się z szeroką gamą produktów JUMO dla różnych obszarów zastosowań. Na naszej stronie internetowej znajdują Państwo więcej szczegółów i informacji o osobach kontaktowych w przypadku wymagań, pytań i zamówień.



More than **sensors + automation**

www.jumo.net